

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

**Mecanismos de protección anticorrosiva del aluminio
mediante recubrimientos de pintura formulados con
pigmentos de intercambio iónico**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jesús Manuel de Vega Vega

Directores:

Joaquín Simancas Peco y Manuel Morcillo Linares

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-694-6515-8

© Jesús Manuel de Vega Vega, 2011

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Universidad Complutense de Madrid



Tesis Doctoral

MECANISMOS DE PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DEL ALUMINIO MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DE PINTURA FORMULADOS CON PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Jesús Manuel de Vega Vega

Directores: Joaquín Simancas

Manuel Morcillo



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



“MECANISMOS DE PROTECCIÓN ANTICORROSIVA DEL ALUMINIO MEDIANTE RECUBRIMIENTOS DE PINTURA FORMULADOS CON PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO”

TESIS DOCTORAL

Jesús Manuel de Vega Vega

Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS (CENIM)

AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES

CIENTÍFICAS (CSIC)



MADRID, 2011

A mis familiares y amigos, especialmente a mis padres:

Manuel Ángel y M^a Rosario

AGRADECIMIENTOS

Aunque este apartado no es uno de los más extensos de la Tesis Doctoral, creo que es el más bonito, ya que en él puedo expresar mi gratitud hacia un gran número de personas que me han ayudado a sumergirme en este apasionante mundo de la investigación, y también es el apartado más complicado porque tengo que plasmar todos los sentimientos de amistad y cariño en unos pocos párrafos.

En primer lugar quiero agradecerle a mis directores, Dr. Joaquín Simancas y Dr. Manuel Morcillo, su dedicación durante el desarrollo de esta investigación, su capacidad de sacrificio en todo momento, su magnífica predisposición a la hora de abordar los problemas y dificultades encontradas, al igual que su apoyo en muchas de las decisiones tomadas durante estos años que han dirigido mi labor investigadora.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis compañeros del grupo CAPA, por todas las aventuras que hemos compartido en lo personal (con muy buenos recuerdos para no olvidar) y en lo profesional (peleándonos con la electroquímica, con las cámaras de ensayos acelerados, los miles de litros de agua destilada y un largo etc.): A Iván Díaz Ocaña por su paciencia conmigo, su ayuda desinteresada y su apoyo incondicional. Estoy seguro que gracias a su gran dedicación pronto llegará a saber más sobre aceros patinables que el “Dr. Rust”. A Belén Chico y Daniel de la Fuente por sus valiosos consejos, su solidaridad a la hora de dedicarme su valioso tiempo, por aconsejarme sabiamente y por su impagable ayuda en diferentes momentos de mi Tesis, especialmente en la elaboración de la memoria para obtener el diploma de estudios avanzados, ¡uff! A Heidys Patricia Cano por dar un colorido latino al darnos clases de colombiano y de salsa. A Miguel Ángel Castadot (Miliki) por sus bromas, chistes y gran sentido del humor que hace más llevadero el trabajo, además de ser el mejor pintor de este planeta, como queda comprobado por las miles de chapas metálicas que ha desengrasado, pintado y protegido bordes para la realización de este trabajo de investigación, además de ser un manitas en cualquier cosa que he necesitado. A Noelia Granizo por su ayuda en la realización de ensayos. A Antonio Baz (el fichaje más reciente) por sus incesantes chistes (vaya tela), su simpatía, su interés por ayudarte en todo momento y su bondad como persona. Al Dr. Eduardo Otero por sus sabios consejos a la hora de afrontar cualquier tipo de problema surgido en la investigación, su paciencia y su amabilidad en todo momento.

Junto a todos ellos quiero expresar también mis sentimientos de amistad y cariño a mis compañeros del departamento: Cristina (Sor Juana), Irene (Chaparrita), M^a Lorenza, Juan Carlos, Emilio, Mónica, Laura, María, Santi, Diana, Fernando, Amir, Alejandro, Óscar y a aquellos que trabajaron con nosotros y que siguen en nuestro corazón: Edgar (Chaparrito), Rodrigo (Don Juan), Violeta y Marichu. Podría contar muchas bonitas anécdotas con cada uno de ellos (verdad chicos), pero creo que este apartado sería más largo que la tesis, jajaja. Gracias por vuestro afán de ayuda siempre que he necesitado algo, por haberme soportado día a día (que no es poco), por todas las aventuras y batallas vividas en viajes, congresos, y por los maravillosos momentos compartidos en desayunos, comidas, cañitas de los viernes, enemigos invisibles, etc. que han hecho que forméis parte de mi familia.

Me gustaría hacer extensible este agradecimiento al resto de personas del departamento que siempre han estado dispuestos a prestarme su ayuda (Sebastián Feliu Jr., José María Bastidas, Blanca Casal, etc.) y a todas las personas del CENIM que me han facilitado el trabajo durante más de cuatro años en el centro.

Un agradecimiento especial al Dr. Feliu Matas y al Dr. Galván por sus sugerencias y consejos para intentar comprender y “jugar” con la Impedancia, al Dr. García Fierro y a la Dra. Llorente por su valiosa ayuda para la obtención y el ajuste de los espectros de XPS, y a la Dra. Escudero por su espíritu de docencia, sus ganas de enseñar y por su iniciativa para emprender las charlas-coloquio en el departamento, que han sido muy formativas para todos y en especial para la gente nueva que llega ilusionada.

Tampoco puedo olvidarme de agradecer la ayuda para el desarrollo de esta Tesis brindada por el Dr. Camón en la formulación de las pinturas, por D. Jesús Guzmán y la empresa *Productos Díez S.A.* en la fabricación de las mismas, y por el Dr. García Fierro en las síntesis iniciales del pigmento hidrotalcita-vanadato.

Además de todas las personas de mi entorno laboral mencionadas anteriormente, quiero a continuación agradecer a muchas otras personas que se encuentran distribuidos por toda la geografía mundial y que han puesto su granito de arena para realizar esta Tesis. Quiero recordar con especial cariño a todos aquellos con los que compartí medio año inolvidable de mi vida en Quito (Ecuador) y que me animaron a comenzar mi andadura de doctorado, como son el Prof. Luis Alberto Aguirre, mis compañeros y amigos del laboratorio, de la universidad y de la residencia (Alfredo, Gabriel, Paulina, Alejandra, Sr. Acurio, Mélida, Katherine, Marcelita, Pelucas, Fercho, Javiro, Teresita,

Yomar, Kath, Vero, etc.) y a mi querida familia ecuatoriana (Teresa, Charo, Lucho, Guada, Susana, Cristina, Rosi, Eduardo, Felipe, Marité, etc.). Les agradezco a todos “ustedes” en ampliar mi visión del mundo y sus gentes, enseñándome los bonitos y maravillosos secretos que encierra su país, transmitiéndome valores como la lucha, el afán de superación y la constancia frente a todas las adversidades, al igual que el haberme considerado “uno más” transmitiéndome toda su confianza y cariño, generando un ambiente familiar en todo momento, y haciendo mucho más fácil el disfrutar de la vida cotidiana.

Me gustaría dejar un hueco importante para agradecer al Prof. John M. Sykes el entusiasmo y la motivación que me transmitió durante los tres meses de estancia que compartí con él y mis compañeros en Oxford (Zalilah, Yan, Teresa, Mariona, Oihana, Sabina, Yu-Ling, Isa, Koji, Ramón, Carolina, Lidia, Dimitris, Brais y un largo etc.). Se echa de menos las interesantes conversaciones en múltiples temáticas, las “pintas” en los típicos pubs ingleses y las parrilladas, paellas, tortillas, sushi y maravillosas comilonas internacionales que compartimos, además de los emotivos momentos vividos con la Eurocopa lejos de tu tierra rodeado de gente tan sana como vosotros.

También quiero resaltar mi más sincero agradecimiento durante las estancias en Columbus (Ohio) al Prof. Rudy G. Buchheit, por la confianza depositada en mí, por ayudarme a enriquecer la Tesis, al igual que por la seguridad y conocimientos que me ha transmitido. Quiero agradecer que me hicieran sentir en casa tanto a él como al Prof. Jerry S. Frankel y a un gran número de amigos que afortunadamente conocí allí: Belinda, Anusha, Bastian, Saikat, Xiaoji, Kinga, Shuyan, Lina, Manu, Leo, Mariano, Florencia, Federico, Emily, Omar, Meng, Brendy, Nasser, Ashwini, Severine, Dong, Flo, Nic, Emerson, Yan, Sean, Huang, Mary, Liu, Abraham, Cris, Nicole, Beth, etc. Es bonito mirar atrás para recordar las enriquecedoras discusiones científicas que hemos tenido, el buen ambiente que reinaba dentro y fuera del laboratorio, y las carcajadas en momentos especiales como: barbacoas, fiestas del departamento, fiestas de despedida, los donuts de los viernes, y también jugando al “truco”, vóley, fútbol y muchos más.

Quiero expresar muy especialmente mi gratitud a la Dr. María Luisa Blázquez por haberme motivado y guiado durante mis primeros pasos en la investigación en los años 2003-2004, y a todas las personas del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la UCM (Antonio, Felisa, Jesús, Miguel, Pedro, Segundo, Fernando, Elcy, Yasmina y un largo etc.) por el

tiempo que compartí con vosotros y porque me habéis brindado vuestra ayuda cada vez que la he necesitado.

Quiero agradecer a mis amigos el aprecio transmitido y el apoyo ofrecido, especialmente en los momentos más difíciles, desde la infancia pasando por la universidad hasta mi etapa de doctorado. Gracias por ayudarme a superar los altibajos con mucha más facilidad y aunque es imposible poner todos los nombres, quiero agradecer a mis “chavules” madrileños (Iván, Zoydo, Igor, Pachi, Chus, Javi, Chemari, Ramón, Pecero, Ilde, Mary, Pili, Olga, Vanesa, María, Cristina, Raquel, Sara, etc.) y a mis “achos” de Dosbarrios (José Javier, Jorge, Manolo, Tomás, Juan Pablo, José Ángel, Raúl, David, Jesús José, Carlos, Javi, Fátima, Irene, Miriam, Cristina, Pili, Davinea, Delia, etc. y a las jóvenes promesas como Ariadna, Celia, Jaime y Laura).

Por último, me gustaría recordar y agradecer el cariño de personas muy especiales que están ausentes: Benita Luisa, Tomás y mis abuelos (Manolo, Ángela, Jesús y Vidala), al igual que a toda mi familia, en especial a Marisa, mis tíos Rosa, Lucilo y Marisol, mis primos Francis y Begoña, a mi hermana Rosario, a mi cuñado Ángel Luis, a mis queridas sobrinitas Lucía y Laura, al igual que a mis fantásticos padres por vuestro apoyo incondicional y dar sentido a todos los objetivos que me he propuesto hasta el momento, como por ejemplo esta Tesis.

Tanto a las personas reflejadas entre estas líneas como a aquellas que se me olvidó poner me gustaría deciros: ¡Gracias a todos por brindarme vuestra amistad, amor, cariño y hacer cuesta abajo un camino que a veces no resulta nada fácil!

RESUMEN

Las pinturas anticorrosivas son uno de los métodos más comunes de protección metálica debido a su fácil aplicación, bajo coste, efectividad, etc. Estos recubrimientos se utilizan para combatir la corrosión bajo diferentes condiciones: exposición atmosférica, estructuras enterradas, estructuras en inmersión, etc.

La formulación de recubrimientos orgánicos con pigmentos anticorrosivos en su composición, permite otorgar una protección activa al sustrato metálico, además de la protección barrera al paso de agua, oxígeno e iones. Tradicionalmente, se han utilizado los cromatos como pigmentos anticorrosivos indiscutibles, debido a que han mostrado una adecuada solubilidad y una alta eficacia de inhibición sobre diferentes sustratos metálicos (pasivables y no pasivables) y bajo diversos ambientes agresivos. Pero la utilización de estos pigmentos está siendo restringida por la lixiviación de compuestos hexavalentes de cromo, debido a sus efectos cancerígenos y contaminantes frente a la salud humana y el medio ambiente.

Varias opciones están siendo estudiadas para sustituir a los cromatos como pigmentos anticorrosivos. Una alternativa atractiva y ecológicamente aceptable, es la utilización de pigmentos de intercambio iónico para la formulación de recubrimientos orgánicos, debido a que presentan un doble mecanismo de actuación: son capaces de retener en su estructura iones agresivos que penetran a través del recubrimiento de pintura, y simultáneamente, son capaces de liberar contraiones de la misma carga a los retenidos, que sean capaces de migrar hasta la interfase metal/recubrimiento y actuar como inhibidores de la corrosión metálica. Este mecanismo de actuación permite que se produzca una lixiviación controlada del inhibidor, en función de las especies iónicas que atraviesen el recubrimiento según la severidad del ambiente agresivo. Esta característica provoca que a los recubrimientos formulados con este tipo de pigmentos se les denomine “recubrimientos inteligentes”.

Además de estas ventajas, la propiedad que presentan estos pigmentos gracias a su capacidad de intercambio iónico es la posibilidad de introducir en su estructura diferentes iones (tanto orgánicos como inorgánicos) con propiedades anticorrosivas, en función de su naturaleza de intercambio, aniónica o catiónica. En este trabajo de investigación se van a utilizar tres pigmentos de intercambio iónico: el pigmento Hidrotalcita-Vanadato (HT-V), capaz de intercambiar aniones con el medio, y los pigmentos Shieldex[®] y Bentonita/Ca, ambos capaces de intercambiar cationes.

Los estudios reportados sobre estos tres pigmentos manifiestan ciertas incertidumbres con respecto a su mecanismo de actuación, en cuanto a su eficiencia anticorrosiva cuando se encuentran formando parte de un recubrimiento orgánico, y en cuanto a su protección anticorrosiva en función del medio agresivo. Esta situación invita a estudiar el mecanismo de protección y el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos orgánicos formulados con estos pigmentos, expuestos a diferentes ambientes agresivos.

Para ello, el estudio que se presenta en esta memoria comprende dos grandes grupos de ensayo, utilizando cloruro sódico y sulfato sódico como electrolitos, y aluminio como sustrato metálico:

1. Ensayos con el extracto acuoso de cada pigmento anticorrosivo.

Se ha estudiado la capacidad de intercambio iónico mediante el análisis de iones en solución y el estudio del pigmento sólido, tras el contacto con el electrolito. Se ha evaluado la capacidad de inhibición, mediante curvas de polarización anódica y catódica, y se ha analizado la superficie metálica, tras haber sido expuesta a los diferentes extractos, mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2. Ensayos con pinturas de imprimación alcídicas, formuladas con pigmentos de intercambio iónico, utilizando diferentes porcentajes en peso (5, 10 y 15%).

Se ha estudiado la permeabilidad al agua y al oxígeno en muestras de película libre de pintura (sin sustrato metálico) y se han sometido las muestras de metal pintado a ensayos de inmersión en diferentes electrolitos, a una exposición en dos atmósferas naturales de diferente agresividad (C2-C3 y C4, respectivamente), y a tres tipos de ensayos acelerados: cámara de condensación de humedad, cámara de niebla salina y cámara Kesternich.

El comportamiento anticorrosivo de las pinturas de imprimación ha sido evaluado mediante inspección visual (de acuerdo a las normas internacionales) y mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación clarifican el tipo de inhibición que proporcionan estos pigmentos sobre aluminio como sustrato metálico, el mecanismo de actuación que presentan, y el tipo de ambiente agresivo en el cual podrían ser utilizados formando parte de un recubrimiento orgánico de pintura.

ABSTRACT

Organic coatings are one of the most common methods of metallic protection because of their easy application, low cost, efficiency, etc. These coatings are applied to avoid corrosion under different conditions: atmospheric exposition, underground structures, immersion structures, etc.

The formulation of organic coatings with anticorrosive pigments allows an active protection to the bare substrate and a barrier protection for the penetration of water, oxygen and ions through the surface. In recent years, chromates have been widely used as pigments, because their undeniable qualities such as adequate solubility and high efficiency of inhibition over different metallic substrates (passive and nonpassive) under several aggressive environments. Despite the advantages of these pigments, their application has been withdrawn due to the carcinogenic effects and the adverse impact on environment and human health of hexavalent chromium compounds.

Different alternatives have been researched to replace the conventional chromate anticorrosive pigments. In particular, one promising and environmental friendly option is the formulation of organic coatings using ion exchange pigments, because they show a double mechanism performance: they are capable of retaining within their structure aggressive ions that are penetrating the coating, and simultaneously they are capable of releasing counter ions which possess the same charge as the retained ions and in this way they are able to migrate towards the metal/coating interface and act as metallic corrosion inhibitors. This action mechanism permits a controlled leaching of the inhibitor as a function of the ionic species that cross the coating depending on the aggressive environment severity. This feature makes these pigments known as “smart coatings”.

Besides these advantages, the ion-exchange capacity of the pigments allows the possibility to introduce in their structure different ions (organic and inorganic) with anticorrosive properties in function of the exchange nature anionic or cationic. In this research work, three different ion exchange pigments have been used: Hydrotalcite-Vanadate (HT-V) pigment, capable to exchange anions with the environment, Shieldex[®] and Bentonite/Ca pigments, both with cation-exchange capacity.

Studies about these three pigments manifest some uncertainties according to the action mechanism, the anticorrosive efficiency on organic coating and the anticorrosive

protection as a function of the aggressive media. Consequently, the goal of this work is to study the protection mechanism and the organic coatings anticorrosive behavior formulated with three pigments, exposed in different aggressive environments.

This study will be divided in two main groups of tests, using sodium chloride and sodium sulfate as electrolytes and aluminum as metallic substrate:

1. Tests with aqueous extracts of each anticorrosive pigment.

The ion exchange capacity has been studied by the analysis of ions in solution and the study of the solid pigment after being in contact with the electrolyte. The inhibition capacity has been evaluated by anodic and cathodic polarization curves, and the metallic surface has been analyzed after being exposed to different extracts with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

2. Tests with alkyd primers formulated with ion exchange pigments, using different weight percentages (5, 10 and 15%).

The permeability to water and oxygen has been studied on free film coatings (without metallic substrate) and metal coated samples have been exposed to immersion tests (using different electrolytes), two natural atmospheres with different aggressiveness (C2-C3 y C4, respectively), and three accelerated tests: humidity condensation, salt spray and Kesternich chambers.

The anticorrosive behavior of alkyd primers have been evaluated by visual inspection (according to international standards) and by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

The results indicated the pigment inhibition provided to aluminum as metal substrate, their action mechanism and the type of aggressive environment in which they could be used on organic coating.

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 CORROSIÓN DEL ALUMINIO.....	3
1.2 RECUBRIMIENTOS.....	5
1.2.1 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.....	5
1.2.1.1 PINTURAS ANTICORROSIVAS. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES.....	8
1.2.1.2 PINTURAS ANTICORROSIVAS. ESTADO ACTUAL Y TENDENCIAS.....	10
1.3 PIGMENTOS.....	12
1.3.1 PIGMENTOS ANTICORROSIVOS	13
1.3.2 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	14
1.3.2.1 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO: HIDROTALCITAS (HTs).....	15
1.3.2.2 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO CATIÓNICO.....	20
1.3.2.2 A) Sílice/Calcio (Si/Ca).....	21
1.3.2.2 B) Bentonitas	26
1.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.....	31
1.4.1 CATIONES Ca^{2+}	32
1.4.2 ANIONES VANADATO.....	33
2.- OBJETIVOS	37
3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL METAL BASE: ALUMINIO	43
3.2 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	43
3.2.1 SÍNTESIS DE LOS PIGMENTOS.....	44
3.2.1.1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS HIDROTALCITA-VANADATO (HT-V).....	44
3.2.1.2 SÍNTESIS DEL PIGMENTO BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca)	48
3.2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS.....	49
3.2.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	50
3.2.4 PROPIEDADES INHIBIDORAS.....	51
3.2.4.1 INHIBICIÓN DE LOS IONES VANADATO Y CALCIO	51
3.2.4.2 INHIBICIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO DE LOS PIGMENTOS	52
3.2.4.3 INHIBICIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO EN FUNCIÓN DEL pH.....	53

3.3 PINTURAS ANTICORROSIVAS FORMULADAS CON PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO	53
3.3.1 PREPARACIÓN DE LAS PINTURAS	54
3.3.1.1 RECUBRIMIENTOS MODELO FORMULADOS CON EL PIGMENTO HT-V..	55
3.3.1.2 PINTURAS DE IMPRIMACIÓN	56
3.3.2 ENSAYOS SOBRE PELÍCULAS LIBRES DE PINTURA	58
3.3.2.1 PERMEABILIDAD AL AGUA	58
3.3.2.2 PERMEABILIDAD AL OXÍGENO.....	59
3.3.3 ENSAYOS DE DURABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PINTURA APLICADOS SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO.....	60
3.3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS). ENSAYOS DE INMERSIÓN EN DIFERENTES ELECTROLITOS.....	61
3.3.3.2 ENSAYOS DE EXPOSICIÓN NATURAL EN ATMÓSFERAS DE DISTINTA AGRESIVIDAD.....	68
3.3.3.3 ENSAYO ACELERADO: CÁMARA DE CONDENSACIÓN DE HUMEDAD.....	70
3.3.3.4 ENSAYO ACELERADO: CÁMARA DE NIEBLA SALINA.....	71
3.3.3.5 ENSAYO ACELERADO: CÁMARA DE SO₂ (KESTERNICH)	71
 4.- RESULTADOS.....	 73
4.1 METAL BASE: ALUMINIO	75
 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO	 81
4.2.1 HIDROTALCITA-VANADATO (HT-V).....	81
4.2.1.1 ANÁLISIS DE LOS PIGMENTOS HT-V SINTETIZADOS.....	81
4.2.1.2 SELECCIÓN DEL PIGMENTO HT-V ENTRE LOS SINTETIZADOS	84
4.2.1.2 A) Resultados EIS.....	84
4.2.1.2 B) Resultados NMR.....	87
4.2.1.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	88
4.2.1.4 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	93
4.2.1.4 A) Estudio del potencial zeta con el pH.....	93
4.2.1.4 B) Concentración de iones en solución	96
4.2.1.4 C) Estudio del pigmento sólido.....	98
4.2.1.5 PROPIEDADES INHIBIDORAS.....	98
4.2.1.5 A) Inhibición de los iones vanadato (NaVO ₃) en diferentes electrolitos	98
4.2.1.5 B) Inhibición del extracto acuoso del pigmento en diferentes electrolitos.....	100
4.2.1.5 C) Análisis de la superficie metálica mediante XPS después de su exposición al extracto acuoso del pigmento HT-V.....	103
4.2.1.5 D) Inhibición del extracto acuoso del pigmento con el pH.....	108

4.2.2 SÍLICE/CALCIO (Si/Ca)	110
4.2.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	111
4.2.2.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	114
4.2.2.2 A) Estudio del potencial zeta con el pH	114
4.2.2.2 B) Concentración de iones en solución	115
4.2.2.2 C) Estudio del pigmento sólido	116
4.2.2.3 PROPIEDADES INHIBIDORAS	119
4.2.2.3 A) Inhibición de los iones calcio en NaCl 0,5M	120
4.2.2.3 B) Inhibición del extracto acuoso del pigmento en diferentes electrolitos	121
4.2.2.3 C) Análisis de la superficie metálica mediante XPS después de su exposición al extracto acuoso del pigmento Si/Ca	124
4.2.3 BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca)	127
4.2.3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	127
4.2.3.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	130
4.2.3.2 A) Estudio del potencial zeta con el pH	130
4.2.3.2 B) Concentración de iones en solución	132
4.2.3.3 PROPIEDADES INHIBIDORAS	133
4.2.3.3 A) Inhibición del extracto acuoso del pigmento en diferentes electrolitos	133
4.2.3.3 B) Análisis de la superficie metálica mediante XPS después de su exposición al extracto acuoso del pigmento Bentonita/Ca	136
 4.3 PINTURAS ANTICORROSIVAS FORMULADAS CON PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO	 139
4.3.1 ENSAYOS SOBRE PELÍCULAS LIBRES DE PINTURA	139
4.3.1.1 PERMEABILIDAD AL AGUA	139
4.3.1.2 PERMEABILIDAD AL OXÍGENO	141
4.3.2 ENSAYOS DE RECUBRIMIENTOS DE PINTURA SOBRE ALUMINIO	142
4.3.2.1 ADHERENCIA	142
4.3.2.2 ENSAYOS DE INMERSIÓN	143
4.3.2.2 A) Metal desnudo	146
4.3.2.2 B) Imprimación control TiO ₂ (25%)	148
4.3.2.2 C) Imprimación de referencia ZnCrO ₄ (10%)	155
4.3.2.2 D) Imprimaciones HT-V (5, 10 y 15%)	159
4.3.2.2 E) Imprimaciones Si/Ca (5, 10 y 15%)	164
4.3.2.2 F) Imprimaciones bentonita/Ca (5, 10 y 15%)	168
4.3.2.3 ENSAYOS ACELERADOS Y NATURALES	172
4.3.2.3 A) Hidrotalcita-vanadato (HT-V)	173
4.3.2.3 B) Sílice/calcio (Si/Ca)	186
4.3.2.3 C) Bentonita cálcica (Bentonita/Ca)	196

5.- DISCUSIÓN.....	207
5.1 HIDROTALCITA-VANDATO (HT-V).....	210
5.1.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO	210
5.1.2 CAPACIDAD DE INHIBICIÓN	213
5.1.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.....	217
5.1.4 COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO	222
5.2 SÍLICE/CALCIO (Si/Ca)	224
5.2.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO	224
5.2.2 CAPACIDAD DE INHIBICIÓN	226
5.2.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.....	227
5.2.4 COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO	230
5.3 BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca).....	233
5.3.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO	233
5.3.2 CAPACIDAD DE INHIBICIÓN	234
5.3.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.....	235
5.3.4 COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO	236
6. CONCLUSIONES	239
7. PROBLEMÁTICA PENDIENTE	243
8. BIBLIOGRAFÍA	247

1.- INTRODUCCIÓN

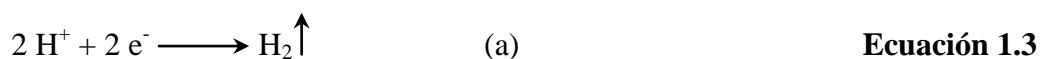
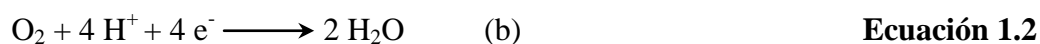
1.1 CORROSIÓN DEL ALUMINIO.

El aluminio es un metal que cuando entra en contacto con el aire, forma espontáneamente por oxidación directa una delgada, compacta, amorfa, tenaz e inerte (pasiva) película de óxido natural (alúmina, Al_2O_3), que proporciona una gran protección al aluminio base. El espesor de esta película puede variar entre 40 y 100 Å según las condiciones de formación. Esta película suele componerse a su vez de dos subcapas: una subcapa más compacta (capa barrera) más próxima al aluminio base (20-25 Å), y otra subcapa más externa y permeable de bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) o bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) que crece lentamente en espesor con la humedad de la atmósfera [1, 2].

Las propiedades de esta película natural de óxido dependen de la composición química de la aleación, de los tratamientos térmicos aplicados, etc. Esta película está muy adherida al aluminio base y es estable químicamente (inerte) en el intervalo de pH de 4 a 8,5 [2].

El fenómeno de corrosión metálica se define como el proceso de degradación de un metal por interacción con el medio ambiente que lo rodea. El aluminio es un metal anfótero que está sujeto a corrosión generalizada tanto en una solución fuertemente ácida como alcalina, según muestra el diagrama de Pourbaix de la Figura 1.1, donde se representa el valor de potencial frente a pH. Bajo estas condiciones el aluminio se encuentra fuera de su estado pasivo sufriendo un proceso de corrosión generalizada, dando lugar a cationes Al^{3+} inicialmente y aniones AlO_2^- posteriormente [3].

Las líneas punteadas (a) y (b) de este diagrama, muestran el equilibrio de desprendimiento de hidrógeno y de descomposición del agua respectivamente:



Para el resto de valores de pH (intervalo de pH de 4 a 8,5) el aluminio mantiene una estabilidad termodinámica de su capa de óxido de naturaleza protectora. Factores como la temperatura, las características de la película de óxido, la presencia de agentes en el medio (iones agresivos, etc.) que puedan formar sales complejas solubles o insolubles con el aluminio, etc., pueden alterar la estabilidad de esta capa pasiva. Bajo estas circunstancias, el proceso de corrosión por picadura es el más importante que

puede sufrir el aluminio, rompiéndose la capa de óxido superficial tras sufrir un ataque localizado en un área específica.

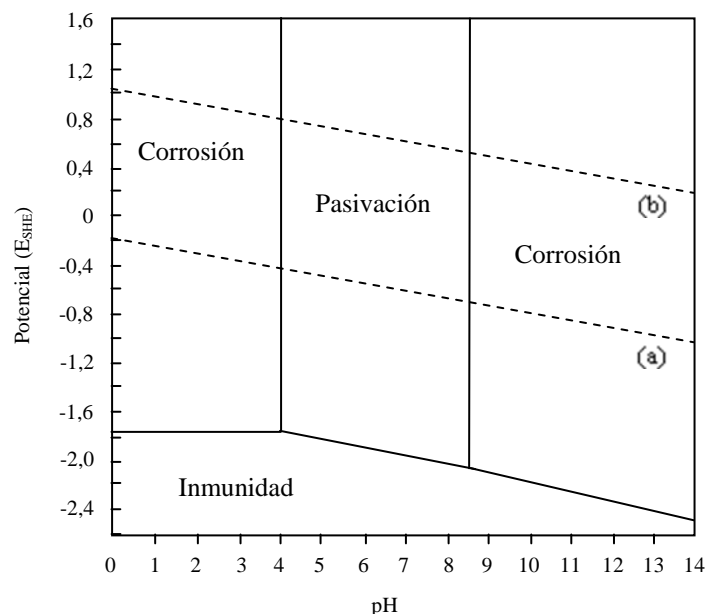


Figura 1.1 - Diagrama de Pourbaix del aluminio en términos de corrosión, inmunidad y pasivación a 25°C. Valores de equilibrio para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (a) y para la reacción de descomposición del agua (b).

La actuación de aniones Cl^- (iones agresivos) como el daño por medios mecánicos pueden ser motivos de ruptura de la película de óxido. La reparación de esta capa protectora puede ser instantánea, dependiendo de la naturaleza del ambiente, y puede estar acompañada bien de la reacción de reducción del oxígeno, o bien de la reacción de producción de hidrógeno.

La reacción de corrosión conduce a la formación de óxidos/hidróxidos de aluminio, edificando sobre el metal una película de óxido con presencia de defectos, los cuales pueden actuar como nuevos sitios de nucleación para la formación de picaduras, con la consiguiente ruptura de la película pasiva [4, 5]. Este nuevo escenario indicaría la formación y repasivación de defectos, en competencia con los iones agresivos del medio que dificultan el proceso de repasivación promoviendo picaduras. Por lo tanto, la ruptura de la capa pasiva podría ocurrir mediante:

- La penetración de iones agresivos a la base de los defectos, bien en forma de iones complejos de corta vida, o bien por el desarrollo de islas de sales ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que sufran una disolución posterior [6].
- Mediante un descenso local del pH a valores tan bajos que rompiera la base del defecto y dejara expuesto el aluminio base.

Este último mecanismo es el más aceptado para justificar el proceso de corrosión por picadura del aluminio.

Para proteger al aluminio y sus aleaciones frente al riesgo de corrosión (uniforme o localizada), se acude principalmente a dos tecnologías de protección anticorrosiva: recubrimientos orgánicos protectores y tratamientos de anodizado.

1.2 RECUBRIMIENTOS.

La aplicación de recubrimientos es uno de los métodos más comunes de protección metálica. Los recubrimientos se pueden clasificar en orgánicos, inorgánicos y metálicos:

- i. Los recubrimientos metálicos normalmente modifican las propiedades superficiales del material sobre el cual se depositan, con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie por diferentes mecanismos. Estos recubrimientos se clasifican a su vez en dos: 1) metal más noble que el sustrato, y 2) metal más activo que el sustrato, suministrando a éste protección catódica, ya que el recubrimiento actuará como ánodo.
- ii. Los recubrimientos inorgánicos son producidos principalmente mediante tratamientos químicos, aunque también se engloban en este apartado los recubrimientos de anodizado y electrodepuestos. Algunos de estos recubrimientos se unen químicamente con la superficie del sustrato.
- iii. Los recubrimientos orgánicos no provocan modificaciones superficiales del sustrato y uno de los atractivos que muestran es su bajo coste [7]. Su objetivo es constituir una barrera aislante entre el sustrato y el medio que lo rodea, mediante diferentes mecanismos, minimizando y retardando el deterioro ocasionado por el medio en el que se encuentra expuesto. Este tipo de recubrimiento será el utilizado en este trabajo y por tanto se va a profundizar en su conocimiento.

1.2.1 RECUBRIMIENTOS ORGÁNICOS.

Un recubrimiento orgánico está compuesto por una matriz polimérica (vehículo) y por un conjunto de partículas dispersas en ella (pigmentos, extendedores, cargas, etc.), además de otras sustancias como disolventes, diluyentes, agentes secantes, aditivos, etc. Se denomina pintura a aquel producto pigmentado (en forma líquida, pasta o polvo) que

al ser aplicado sobre un sustrato forma una película opaca con propiedades protectoras, decorativas y/u otras propiedades específicas [8].

En el proceso de formación de un recubrimiento de pintura habitualmente se produce la transformación de una película húmeda en una película seca, generalmente mediante un proceso de polimerización que conduce a la constitución de una macromolécula. Las propiedades físicas y químicas dependen de la naturaleza del polímero resultante.

La protección de metales no se realiza habitualmente con una única pintura, sino con un conjunto de ellas, constituyendo un esquema o sistema de pintura. Este esquema está compuesto habitualmente por diversos recubrimientos [9], aplicados sucesivamente uno sobre otro, con una función determinada para cada uno de ellos [10]:

- 1) Un recubrimiento obtenido por un tratamiento de conversión superficial, que suele utilizarse para mejorar la adherencia metal/sistema de pintura. Posee un espesor de unas pocas micras, aporta una protección barrera y en algunas ocasiones también posee propiedades inhibidoras de la corrosión.
- 2) Pintura de imprimación, generalmente de bajo espesor, cuyas funciones principales son asegurar una buena adherencia al sustrato a proteger, y retrasar la corrosión de éste a través de pigmentos anticorrosivos.
- 3) Pintura intermedia (capa de mayor espesor), cuya función es mejorar la propiedad barrera del sistema.
- 4) Pintura de acabado, cuya función es dotar de unas características finales al sistema de pintura, como son el color, brillo, etc.

La calidad y eficacia de un esquema de pintura dependerá de la selección y formulación adecuada de sus componentes, del método empleado de aplicación y curado, al igual que de la preparación superficial del sustrato. Por lo tanto, el tipo de protección que se pretende obtener con un esquema de pintura es debido principalmente a dos efectos:

1. Efecto barrera. El esquema de pintura debe mostrar un comportamiento aislante frente al paso de oxígeno, agua e iones a su través hacia la superficie metálica. Una mayor impermeabilidad al paso de estos agentes agresivos favorece el impedimento a procesos de ampollamiento osmótico, deslaminación y corrosión [11].

2. Efecto inhibidor. La protección en esta ocasión está proporcionada por la presencia de inhibidores (recubrimiento de conversión) o pigmentos anticorrosivos (imprimación) en la formulación del esquema de pintura. Se pretende mediante una acción directa (compuestos solubles) o indirecta (compuestos insolubles), mitigar el proceso de corrosión una vez que el electrolito ha difundido a través del recubrimiento [11].

Aunque en un principio se pensaba que los recubrimientos de pintura podrían actuar como verdaderas barreras impermeables, capaces de impedir el movimiento de líquidos, gases e iones a través de ellas, hoy en día se conoce que es muy complicado evitar la permeabilidad al paso de agua, gases (O_2 , CO_2 , SO_2 , etc.) e iones (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.) a través del recubrimiento, para así impedir completamente los procesos osmóticos y de corrosión. En la literatura existen abundantes datos sobre la permeabilidad al agua y al oxígeno de diferentes sistemas de pintura [12], observándose una mayor permeabilidad al agua que al oxígeno (unos tres órdenes de magnitud [13]). Sin embargo, la cantidad de datos de permeabilidad encontrada para gases e iones es escasa. En el caso de los iones Cl^- los valores encontrados de permeabilidad son menores que los del oxígeno [12, 14], mientras que para el SO_2 [15], sus valores son del orden de los encontrados para el agua.

Parece evidente que la permeabilidad al agua es bastante superior a la que experimentan el oxígeno y los iones. Es importante tener en cuenta que una de estas permeabilidades puede ser el factor controlante en el proceso de corrosión en algún momento, aunque según se produce la degradación del recubrimiento los valores de permeabilidad pueden cambiar, aumentando, hasta dejar de ser el factor controlante. Es importante tener en cuenta que la permeabilidad de los recubrimientos de pintura a los distintos agentes agresivos del medio es función de distintos factores [10]:

- a) Del vehículo polimérico: grado de cristalinidad, grado de reticulación, existencia de grupos polares, etc.
- b) Del pigmento: geometría, tipo, concentración de pigmento en volumen, distribución, etc.
- c) De las interacciones pigmento-polímero.
- d) Del volumen molecular de la especie permeante.

En definitiva, el objetivo principal de este conjunto de recubrimientos de pintura es proteger al metal frente a la corrosión electroquímica. Teniendo en cuenta que para que se produzca el proceso de corrosión se necesita de la participación de los siguientes elementos:

- I. Existencia sobre la superficie metálica de zonas que actúen como ánodos y otras como cátodos.
- II. Presencia de un electrólito en contacto con las zonas anódicas y catódicas.
- III. Existencia de unión eléctrica entre los ánodos y los cátodos.
- IV. Posibilidad de conducción iónica entre los ánodos y los cátodos.

Sería suficiente la ausencia de uno solo de estos elementos para que no pueda verificarse el proceso de corrosión.

1.2.1.1 PINTURAS ANTICORROSIVAS. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES.

Los recubrimientos de pintura tienen un gran número de aplicaciones industriales. La gran variedad de tipos de pintura con diferentes características, ha permitido su utilización en aplicaciones desde estéticas hasta protectoras. En el caso de las pinturas anticorrosivas, los siguientes parámetros son importantes en su comportamiento anticorrosivo.

La preparación de la superficie antes de la aplicación de un recubrimiento es muy importante. La superficie debe estar libre de contaminación (sales solubles que favorezcan procesos osmóticos o corrosivos) y ausente de sustancias que entorpezcan el contacto íntimo metal/recubrimiento. Además, es necesario (o conveniente) el realizar una preparación superficial para obtener un cierto grado de rugosidad que aumente el área superficial mojada y por tanto se mejore la adherencia. El grado de preparación superficial necesario dependerá del tipo de pintura a utilizar, siempre con el principal objetivo de obtener una alta superficie de contacto, seca y libre de contaminación, para proporcionar la mayor adherencia posible [16].

Un parámetro importante en la formulación de pinturas es la concentración de pigmento en volumen (CPV), que se define como la relación, en porcentaje, del volumen total de pigmentos y/o cargas y/o otras partículas sólidas no formadoras de la película, contenidas en un producto, respecto al volumen total de materias no volátiles [8]. Una vez que se alcanza un valor crítico de concentración de pigmento en volumen

(CCPV), cualquier variación provoca cambios bruscos en algunas propiedades de los recubrimientos (ampollamiento, permeabilidad, brillo, corrosión), ya que para este valor el vehículo cubre completamente la superficie del pigmento y llena todos los intersticios entre las partículas, consiguiendo un empaquetamiento compacto del sistema. Por debajo de este valor de CCPV el pigmento no está empaquetado de forma compacta y el vehículo ocupa un exceso de volumen en el recubrimiento, mientras que por encima del valor de CCPV las partículas están empaquetadas pero no hay suficiente vehículo para rellenar los huecos del recubrimiento. Estos huecos pueden originar burbujas, que una vez interconectadas unas con otras, aumentan la porosidad del recubrimiento [17].

El espesor del recubrimiento es importante para aumentar la capacidad de aislamiento del metal, el cual no debe estar por debajo de un valor límite. Este valor dependerá del tipo de pintura, el estado de la superficie, las condiciones ambientales y del tiempo de exposición previsto [16]. Factores económicos suelen influir sobre la aplicación de un mayor o menor espesor.

El valor de capacidad del recubrimiento (C_c) y su evaluación con el tiempo da información sobre las propiedades del mismo y sobre el efecto de los pigmentos anticorrosivos presentes. En un recubrimiento orgánico C_c depende generalmente de su espesor, del valor de su constante dieléctrica y de la cantidad de electrolito que puede retener [18]:

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_c \cdot A}{d} \quad \text{Ecuación 1.4}$$

donde A es el área ensayada, d es el espesor del recubrimiento, y ϵ_0 y ϵ_c son las constantes dieléctricas del vacío ($8,85 \cdot 10^{-14}$ Faradios/cm) y del recubrimiento respectivamente.

El valor de C_c de un recubrimiento depende linealmente de la constante dieléctrica. Debido a que el valor de ϵ_c para un polímero varía de 3 a 8, mientras que para el agua a 20 °C es 80, la difusión de agua dentro del polímero provoca un aumento de la constante dieléctrica y por lo tanto de su capacidad según se va degradando el polímero.

Se conoce que ϵ_c también depende de la permitividad relativa del recubrimiento, del agua y del aire. Si se considera que el agua y el aire están aleatoriamente distribuidos en el recubrimiento, junto a otra serie de consideraciones, como son: la

ausencia de agua en el recubrimiento antes de la exposición, una penetración homogénea de agua en el recubrimiento, etc., a partir de la Ecuación 1.4 se puede obtener la absorción de agua (“water uptake”) en el recubrimiento [19]. El porcentaje de absorción de agua con el tiempo ($\phi(t)$) se puede expresar en función de la capacidad del recubrimiento, obtenida experimentalmente en los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica a cada tiempo de ensayo, utilizando la expresión de Brasher-Kingsbury [19]:

$$\phi(t) = \frac{V_{H_2O}}{V} = 100x \frac{\log\left(\frac{C_c(t)}{C_0}\right)}{\log \varepsilon_{H_2O}} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

donde $\phi(t)$ mide el porcentaje en volumen de agua en el recubrimiento, V es el volumen total del recubrimiento, V_{H_2O} es el volumen total del recubrimiento con agua, $C_c(t)$ y C_0 son las capacidades del recubrimiento a tiempo t y tiempo 0 , y ε_{H_2O} es la constante dieléctrica del agua.

La absorción de agua es importante para conocer la resistencia a la retención de agua que presenta una pintura. Normalmente una mayor absorción de agua suele generar problemas de pérdida de adherencia entre el metal y el recubrimiento, y una mayor degradación del recubrimiento al favorecer la difusión de especies disueltas en agua.

1.2.1.2 PINTURAS ANTICORROSIVAS. ESTADO ACTUAL Y TENDENCIAS.

En la actualidad no es posible dejar apartados ciertos requisitos ambientales que deben ser cumplidos por los constituyentes de las pinturas (vehículos, disolventes, pigmentos, etc.) para conseguir un desarrollo sostenible. La utilización de pinturas base agua y recubrimientos base polvo (para evitar la utilización de disolventes orgánicos), buscan cumplir estas especificaciones y a la vez proporcionar una buena protección al sustrato.

Desde el punto de vista anticorrosivo, las pinturas tradicionalmente han utilizado en su formulación cromatos como pigmentos inhibidores de la corrosión metálica. Estos pigmentos han demostrado ser inhibidores anódicos [20, 21], y también buenos inhibidores catódicos, limitando la reacción de reducción de oxígeno [22, 23]. Esta

importante capacidad protectora muestra que son pigmentos muy efectivos frente a la corrosión metálica [24]. Además poseen otras características, que hacen que estos pigmentos sean adecuados para la formulación de recubrimientos:

- a) alta eficacia de inhibición sobre diferentes sustratos metálicos,
- b) adecuada solubilidad, y
- c) efectivo proceso dinámico de almacenamiento, liberación y transporte.

Sin embargo, la gran desventaja de estos compuestos de Cr^{6+} es su toxicidad para la salud humana, por sus efectos cancerígenos, así como la contaminación del medioambiente, lo que está provocando importantes restricciones a su empleo [25-27]. Así, las asociaciones industriales y de salud han limitado su contenido tanto en tratamientos de conversión como en pinturas de imprimación anticorrosivas, fijándose como límite máximo contenidos de Cr^{6+} insoluble en $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de Cr^{6+} hidrosoluble en $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de SrCrO_4 en $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [28].

Esta problemática ha fomentado la búsqueda de alternativas ecológicamente aceptables en busca de pigmentos anticorrosivos que puedan suplir total o parcialmente la utilización de cromatos en los diferentes sectores industriales afectados, y que permitan la formulación de recubrimientos libres de estos compuestos. En el estudio de nuevos recubrimientos de conversión para sustituir a los cromatos, se están utilizando formulaciones basadas en Zr combinadas con silanos [29] y con otros tratamientos de conversión [30], recubrimientos con tierras raras, como es el caso del Pr [31] y del Ce [31-34], etc.

Diferentes alternativas también han sido estudiadas profundamente para sustituir a los cromatos como pigmentos anticorrosivos, como es el caso de los molibdatos, fosfatos, boratos, zinc metálico, silicatos de zinc, inhibidores orgánicos [35]. En la actualidad también se están utilizando nitritos y poli-fosfatos, además de los pigmentos mencionados anteriormente [23]. Algunas de estas posibles alternativas, como es el caso de los fosfatos y silicatos, han mostrado un buen comportamiento bajo determinadas condiciones.

Un estudio realizado con 27 compuestos candidatos para sustituir a los cromatos en pinturas aeroespaciales mostró como tan sólo cinco de ellos dieron buenos resultados para una futura utilización. Cloruro de cerio, oxalato de cerio, metaborato de bario, cloruro de lantano y metavanadato sódico dieron buenos resultados [36]. Una desventaja

de utilizar estas sales directamente en un recubrimiento orgánico es el problema de ampollamiento osmótico generado por su alta solubilidad, lo que puede provocar un fallo de adherencia metal/recubrimiento, favoreciendo el proceso de deslaminación, y también facilitando el proceso de corrosión. Por lo tanto, no resulta fácil encontrar un pigmento con una solubilidad que proporcione la suficiente inhibición para impedir o limitar el proceso de corrosión, y que al mismo tiempo cumpla ciertos límites de solubilidad para poder ser utilizado en recubrimientos orgánicos [23].

A pesar de esta variedad de alternativas estudiadas, la dificultad para conseguir pigmentos anticorrosivos que al menos igualen la eficacia a los cromatos, no solo en las propiedades anticorrosivas para inhibir el proceso de corrosión, sino también de cumplir ciertas características fisicoquímicas en cuanto a solubilidad y liberación de inhibidores al medio, sigue vigente.

1.3 PIGMENTOS.

Los pigmentos son partículas sólidas e insolubles (o muy poco solubles) de materiales orgánicos e inorgánicos, añadidas y dispersas en el vehículo de una pintura. Se pueden clasificar según su función en:

- a) Inertes o cargas. Suelen ser sustancias sólidas inorgánicas (por ejemplo, CaCO_3 , TiO_2 , etc.) utilizadas como relleno, que tienen un papel de refuerzo sobre el vehículo, mejorando su resistencia mecánica, química y aumentando la durabilidad del polímero. Son de bajo costo y poseen diferente tamaño y geometría de partícula.
- b) Estéticos. Su origen suele ser mineral y tienen como principal objetivo proporcionar el aspecto deseado, por lo que suelen utilizarse en la capa de acabado, proporcionando color, brillo y opacidad al recubrimiento.
- c) Dispersantes. Facilitan la dispersión de los componentes en la pintura.
- d) Ignífugos. Consumen el oxígeno del ambiente para disminuir el proceso de combustión.
- e) Anticorrosivos. Su objetivo es impedir o disminuir el proceso de corrosión metálica mediante diferentes mecanismos, como por ejemplo: i) las pinturas ricas en zinc, que ejercen una protección catódica por sacrificio del zinc (inicialmente) y una protección barrera al formarse los óxidos (posteriormente), ii) los cromatos, que son capaces de formar una película

protectora sobre el sustrato, iii) el ortoplumbato plúmbico, conocido como minio de plomo o plomo rojo, que disminuye la permeabilidad del recubrimiento y pasiva el sustrato metálico, y iv) el aluminio en láminas o escamas, que incrementa el efecto barrera y protege de la radiación ultravioleta, visible e infrarroja.

1.3.1 PIGMENTOS ANTICORROSIVOS.

Los pigmentos que poseen una función anticorrosiva también se pueden clasificar de formas diferentes. Una de ellas es por el tipo de protección frente a la corrosión que suministran cuando se encuentran formando parte de un recubrimiento. El mecanismo de protección puede ser físico (por ejemplo, hierro micáceo o escamas de aluminio), electroquímico (por ejemplo, plomo rojo o cromato de zinc), o mixto [35]. Para que se cumplan estos mecanismos el vehículo debe cumplir ciertos requisitos, como son la capacidad de retener agua y permitir al inhibidor lixiviado difundir a su través y llegar a la superficie metálica para poder actuar. Además, la solubilidad del inhibidor debe ser moderada.

Por lo tanto, es interesante estudiar la capacidad protectora de los pigmentos anticorrosivos cuando se encuentran formando parte de las imprimaciones de pintura, y también conocer si su mecanismo de protección es físico o barrera, químico o electroquímico, o la combinación de ambos, como se describe a continuación:

1. Los pigmentos pueden contribuir a un mecanismo de protección barrera por su forma. La utilización de pigmentos en forma de escamas, hace que se dificulte la difusión a través de los canales preferentes (“pathways”) del recubrimiento, y por lo tanto se disminuya la permeabilidad al agua y al oxígeno. Este efecto barrera depende directamente del tamaño de partícula y de la CPV.
2. Mecanismo de protección activa del metal. La penetración del agua a través del recubrimiento provoca la lixiviación del pigmento que se encuentra en su formulación, gracias a la solubilidad que poseen en agua. La actuación del inhibidor para prevenir o reducir el proceso de corrosión se produce tras su liberación y una vez que alcanza la superficie metálica. El papel de este tipo de pigmentos es actuar en zonas dañadas del recubrimiento, formando compuestos sólidos que sellen el daño del recubrimiento (protección química) y/o provoquen

un estado de pasivación de la superficie metálica (protección electroquímica) [37].

1.3.2 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Los pigmentos de intercambio iónico permiten la incorporación de iones inhibidores de la corrosión en su estructura, y son capaces de liberar el agente inhibidor sólo cuando se produce el contacto con agentes agresivos presentes en un electrolito, por medio de un mecanismo intercambio iónico, reteniendo iones agresivos.

Estas son algunas de las propiedades que favorecen el desarrollo de estos compuestos, pero la problemática debida a la alta solubilidad de sales con propiedades inhibidoras en un medio acuoso, ha impulsado el desarrollo de esta familia de pigmentos, posibilitando la utilización de iones que presentan comportamiento anticorrosivo (Ce^{3+} , La^{3+} , VO_3^- , etc.) [36]. Esta estrategia permite la incorporación de iones (cationes o aniones) en la estructura del pigmento de intercambio iónico (reduciendo la solubilidad de estos iones expuestos a un medio acuoso), manteniendo la eficacia anticorrosiva y las propiedades del recubrimiento donde se encuentran incorporados los pigmentos.

Esto posibilita que los pigmentos de intercambio iónico sean una alternativa muy interesante desde el punto de vista científico. Su protección anticorrosiva puede describirse por medio de un doble mecanismo:

- I. Los pigmentos son capaces de retener iones agresivos (Cl^- , SO_4^{2-} , H^+ , etc.) que penetran desde el exterior a través del recubrimiento y que afectan al proceso de corrosión metálica bajo el recubrimiento.
- II. Simultáneamente a la retención de estos iones agresivos, los pigmentos pueden liberar por el proceso de intercambio iónico especies anticorrosivas que pueden migrar a la interfase metal/recubrimiento, evitando o atenuando el proceso de corrosión sobre la superficie metálica.

Este doble mecanismo de protección podría suponer una primera ventaja de los pigmentos de intercambio iónico respecto a los cromatos y la mayoría de las alternativas estudiadas, ya que en este caso a la capacidad inhibidora del pigmento anticorrosivo se suma la capacidad del mismo para retener los potenciales iones agresivos procedentes del exterior. Además, una segunda ventaja es que la liberación de iones inhibidores de la

corrosión tiene lugar únicamente cuando iones agresivos atraviesan el recubrimiento y son intercambiados, por lo que la cantidad liberada dependerá de la severidad del ambiente. Ello permite una dosificación de los inhibidores en lugar de un uso indiscriminado de los mismos, lo que podría mejorar la protección anticorrosiva a largo plazo.

Estos pigmentos se pueden clasificar en función del tipo de iones que son capaces de intercambiar: intercambio aniónico e intercambio catiónico. Los estudios que se han llevado a cabo para evaluar la eficiencia anticorrosiva de este tipo de pigmentos se han centrado básicamente en el compuesto Shieldex[®] (Sílice/Calcio) [38-50], y más recientemente en hidrotalcitas (HTs) [51-54] y bentonitas [55, 56].

En este trabajo se va a estudiar el comportamiento anticorrosivo que ofrece un pigmento de intercambio aniónico (hidrotalcita-vanadato) y dos pigmentos de intercambio catiónico (Sílice/Calcio y bentonita cálcica). Los resultados hasta ahora obtenidos no son concluyentes sobre la efectividad anticorrosiva de este tipo de pigmentos y son escasos en cuanto al medio agresivo en el cual podrían actuar de forma más eficaz, al igual que existen controversias sobre sus mecanismos de actuación.

1.3.2.1 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO: HIDROTALCITAS (HTs).

La estructura mostrada en la Figura 1.2 corresponde a la estructura tridimensional de un compuesto HT. Se observa una sucesión de capas octaédricas (semejante a la que presenta la estructura de la brucita: $Mg(OH)_2$) de los diferentes hidróxidos de Mg^{2+} y Al^{3+} , distribuidos de forma aleatoria. Estas láminas necesitan estar unidas a capas de agua y aniones, debido a la necesidad de compensar el exceso de carga positiva generado por la sustitución isomórfica parcial de cationes Al^{3+} ocupando posiciones pertenecientes a cationes Mg^{2+} . El apilamiento en la estructura brucita puede presentar simetría romboédrica o hexagonal, mostrando un empaquetamiento ABCABC para los compuestos HT, característico de un sistema romboédrico, el cual sigue una secuencia BC-CA-AB-BC con tres capas octaédricas por celda unidad [57, 58].

Por lo tanto, la estructura de un compuesto hidrotalcita (HT) convencional consiste en capas formadas por octaedros (un metal - M - coordinado a seis OH^-) compartiendo vértices con tres octaedros vecinos, formando láminas bidimensionales infinitas, las cuales están cargadas positivamente $[M_x^{2+}M_y^{3+}(OH)_{2(x+y)}]^{y+}$, siendo

necesarias capas intermedias de aniones (habitualmente carbonatos: CO_3^{2-}) para mantener la neutralidad del sistema, junto a la presencia de moléculas de agua, como muestra la Figura 1.3. La interacción entre capas se produce mediante la unión del hidrógeno de un grupo hidroxilo libre de la lámina de octaedros con el agua o anión de la capa intermedia, mientras que el agua de la capa intermedia enlaza mediante su hidrógeno con un anión de la capa de octaedros [57].

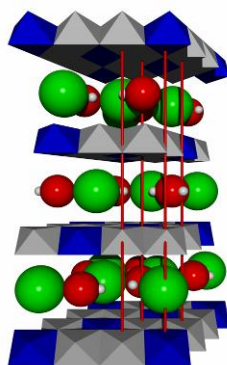


Figura 1.2 - Estructura de una HT por el Dr. Frank Rennemann [59].
(Gris: Octaedros $\text{Mg}(\text{OH})_6^{4-}$, Azul: Octaedros $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, Rojo: H_2O y Verde: CO_3^{2-}).

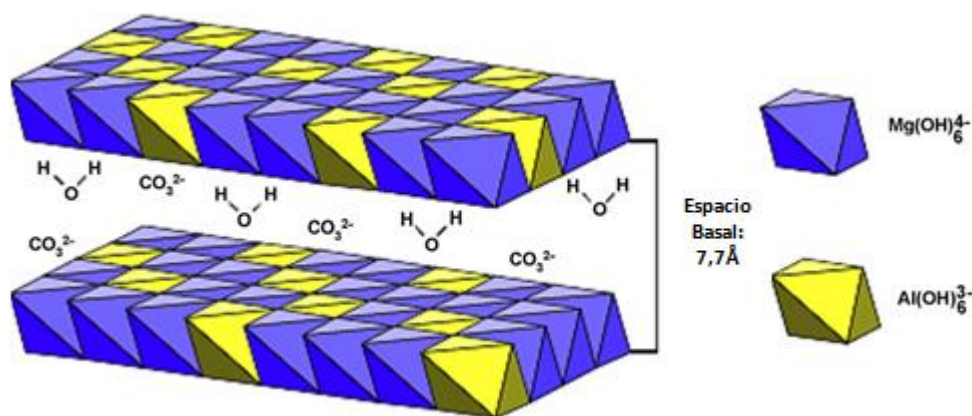


Figura 1.3 - Modelo estructural de un compuesto HT convencional [60].

Para la síntesis de este tipo de hidróxidos de doble capa destacan los siguientes métodos: a) el método convencional de intercambio aniónico, donde el pigmento se expone a una solución acuosa con los aniones que se quieren incorporar, b) el método de reconstrucción, basado en el efecto memoria de estos compuestos tras su calcinación y su posterior exposición en solución acuosa, para incorporar diferentes aniones (como polyoxometalatos), y c) el método de síntesis directa por coprecipitación, el cual se lleva a cabo en presencia del anión intercambiable, y en el que se controla la relación catión divalente/trivalente en la solución salina [61-63].

Los tres métodos necesitan una atmósfera inerte, aunque a veces no es necesario para el método de síntesis directa. Este método es atractivo porque permite introducir en la estructura del compuesto los cationes y aniones elegidos. Para evitar la formación de subproductos por un exceso de alguno de los iones y así poder obtener el producto final deseado, es necesario tener en cuenta varias consideraciones: a) la estabilidad del anión, b) el pH de coprecipitación, y c) las proporciones de los iones (anión y cationes), ya que es necesario que una cantidad suficiente de cationes trivalentes estén disponibles para ocupar una tercera parte de los octaedros en la estructura laminar, para poder conseguir una carga neta positiva que pueda ser compensada por los aniones.

Así, deficiencias del catión divalente pueden conducir a la formación de hidróxidos del catión trivalente y un exceso de catión divalente puede provocar la formación de hidróxidos de este último. Para obtener orden a largo alcance dentro de la estructura HT, la relación óptima $M^{2+}:M^{3+}$ debe ser próxima a 2:1 [64-66], incluso para la utilización de cationes monovalentes como Li^+ [66], por lo que el valor de x ($[M_x^{2+}M_y^{3+}(OH)_{2(x+y)}]^{y+}$) debe estar dentro del rango $0,2 \leq x \leq 0,33$ para obtener un compuesto HT puro. Variaciones de la relación molar $M^{2+}:M^{3+}$ afectan a la estructura del compuesto, como se puede observar al disminuir la relación desde 3:1 hasta 2:1 en una HT convencional, donde se produce un desplazamiento del pico principal a mayores ángulos en el difractograma de rayos X, indicando una reducción de la distancia interplanar y de los parámetros de la celda unidad [67].

En cuanto a los aniones que forman estos compuestos, la incorporación de aniones CO_3^{2-} entre las capas de hidróxidos de los compuestos HT es uno de los más estables termodinámicamente y están presentes de forma natural. Si se utiliza el método de coprecipitación para la síntesis, la procedencia de estos aniones desde el CO_2 atmosférico está favorecida cuando el pH > 6,5, debido a un aumento de la solubilidad de estos [68], por lo que es conveniente trabajar en condiciones desaireadas cuando el pH de coprecipitación del proceso de síntesis sea mayor.

APLICACIONES GENERALES Y ANTICORROSIVAS.

La aplicación principal de estos compuestos se ha centrado en catálisis, pero su propiedad de intercambio de iones permite que sea utilizado también para la captación de elementos halógenos generados en procesos de catálisis del tipo Ziegler y Fridel-

Craft [58], en la eliminación de colorantes ácidos, en la retención de ácidos en aguas residuales, etc.

La capacidad de intercambio iónico de los compuestos HT no es la única propiedad interesante que poseen, ya que su gran área superficial, sus propiedades básicas, el efecto memoria que poseen y su estabilidad en tratamientos termale han posibilitado el desarrollo de un gran número de aplicaciones [69]:

- ✓ Catálisis (catalizadores en reacciones de hidrogenación, polimerización, etc.).
- ✓ Industria (tamiz molecular, intercambiador iónico, etc.).
- ✓ Medicina (antiácido, estabilizador, etc.).
- ✓ Medioambientales (adsorción de aniones, purificación de agua, tratamiento de residuos nucleares, etc.).

Para las síntesis de estos compuestos, se ha utilizado principalmente Al^{3+} junto a diferentes cationes divalentes (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) y una variada colección de aniones (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ,) [57, 58, 70]. En la última década se ha aumentado la polivalencia de estos compuestos incorporando otros aniones en su estructura, lo que ha permitido explorar nuevos campos de aplicación:

- ❖ La utilización de diferentes sustancias intercaladas en compuestos HT con aplicaciones médicas (propiedades antiinflamatorias, antimicrobianas, etc.) [71].
- ❖ Aplicaciones ambientales dedicadas a reducir la cantidad de aluminio en agua procedente de procesos de anodizado [72], en la captación de iones cromo (VI) presente en forma de oxianiones en agua procedente de procesos industriales [73] o disminución de la concentración de CO_2 mediante adsorción en zeolitas con compuestos HT [74].
- ❖ La utilización de estos compuestos en recubrimientos orgánicos ha surgido debido a las propiedades que poseen gracias a su estructura laminar, permitiendo su uso en diferentes aplicaciones [60, 75-78].
- ❖ La facilidad para la incorporación de aniones inhibidores de la corrosión en su estructura debido a su capacidad de intercambio iónico, también ha permitido llevar a cabo ensayos anticorrosivos en soluciones acuosas con cloruros. Los resultados obtenidos muestran cómo estos compuestos HT son capaces de proteger anticorrosivamente a la aleación de aluminio AA2024-T3 [79, 80].

La combinación de estas dos últimas aplicaciones permite la utilización de diferentes tipos de HT en recubrimientos anticorrosivos, destacando los tratamientos de conversión, recubrimientos sol-gel y partículas de pigmento sólidas dispersas en una matriz polimérica como recubrimiento de pintura (barnices, pinturas de imprimación, etc.) [32, 52, 53, 81-92].

La aplicación anticorrosiva de estos compuestos se ha desarrollado en la última década, pudiendo proporcionar protección catódica, anódica o ambas al sustrato metálico. El objetivo es obtener compuestos con aniones inhibidores formando parte de estructura entre las láminas de hidróxidos, capaces de retener aniones agresivos (Cl^-) mediante su capacidad de intercambio, y simultáneamente liberar aniones inhibidores. Esta reacción de intercambio estaría representada como:



donde *HT-Inh* y *HT-Cl* se refieren a compuestos HT con inhibidor y anión cloruro, respectivamente. De esta forma se consigue reducir la agresividad del medio al retener estos iones y al mismo tiempo liberar inhibidores (por ejemplo, aniones vanadato) para que actúen protegiendo al metal el mayor tiempo posible.

Varios recubrimientos orgánicos formulados con compuestos HT se han utilizado con fines anticorrosivos, utilizando una gran variedad de aniones con propiedades inhibidoras en la estructura:

- ✓ La utilización de recubrimientos de conversión con compuestos HT, mejora tanto las propiedades anticorrosivas como la adhesión en diferentes sustratos metálicos: acero galvanizado y las aleaciones AA2024-T3 y AZ91D [32, 52, 53, 85, 88-90].
- ✓ Los recubrimientos sol-gel mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio AA2024-T3 en los ensayos de cámara de niebla salina. Esta mejora es justificada por la retención de iones Cl^- en la estructura HT y por la creación de nuevos enlaces entre el metal y el compuesto HT-CO_3 [84].
- ✓ La formulación de recubrimientos epoxídicos con compuestos HT (con aniones molibdato como inhibidores de la corrosión), han mostrado buena protección anticorrosiva de la aleación de magnesio AZ31 [86].

- ✓ La utilización de compuestos HT en recubrimientos de polivinil butiral (PVB) mostraron una inhibición efectiva de la corrosión filiforme. En esta serie de ensayos fueron utilizados compuestos HT con aniones inorgánicos (CO_3^{2-} , NO_3^- , CrO_4^{2-}) y con aniones orgánicos (xantato de etilo, benzotriazol y oxalato de sodio) en recubrimientos sobre AA2024-T3. Las buenas propiedades anticorrosivas fueron atribuidas a la capacidad de retención de iones Cl^- y a las propiedades tampón [81-83].

Desde el punto de vista anticorrosivo el pigmento Al-Zn-hidrotalcita vanadato (HT-V) ha centrado principalmente la atención entre los diferentes pigmentos HT [51, 54, 90, 93, 94]. Estudios llevados a cabo por *Buchheit et al.* bajo la cámara de niebla salina con recubrimientos tipo epoxi formulados con HT-V, mostraron la inhibición proporcionada sobre la aleación de aluminio AA2024-T3. Estos estudios concluyeron que la protección proporcionada es debida a una combinación de la protección barrera y protección activa por el efecto del inhibidor, observando también protección en el metal desnudo expuesto tras haberse realizado una incisión mecánicamente [51, 94]. Sin embargo, imprimaciones alcídicas formuladas con este pigmento sobre acero, mostraron una escasa protección anticorrosiva tras haber sido expuestas a diferentes ensayos acelerados, aunque el mejor comportamiento anticorrosivo fue obtenido en la cámara de niebla salina [93]. Finalmente, los resultados de imprimaciones comerciales epoxi base agua sobre la aleación de aluminio AA2024-T3, indicaron el buen comportamiento anticorrosivo durante ensayos de inmersión en cloruro sódico, pero también mostraron el importante ampollamiento experimentado durante ensayos en la cámara condensación de humedad [54].

Por lo tanto, la interesante propiedad anticorrosiva del pigmento HT-V cuando se encuentra formando parte de un recubrimiento orgánico y las incertidumbres suscitadas por problemas de ampollamiento sobre acero como metal base, invita a estudiar tanto el mecanismo de protección como el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos orgánicos expuestos a diferentes ambientes agresivos, utilizando aniones vanadato como inhibidores de la corrosión.

1.3.2.2 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO CATIONICO.

El pigmento comercial Shieldex[®] (Sílice/Calcio) fue estudiado formando parte de recubrimientos de pintura para aplicaciones anticorrosivas, siendo uno de los

primeros pigmentos de intercambio iónico con una capacidad de intercambio catiónica. En los últimos años han comenzado a utilizarse como pigmentos anticorrosivos de intercambio catiónico las bentonitas (cuya composición principal suele ser la montmorillonita), gracias a su bajo coste y a la gran variedad de cationes que pueden formar parte de su estructura como se verá a continuación.

1.3.2.2 A) Sílice/Calcio (Si/Ca).

El compuesto Sílice/Calcio (Si/Ca) ha sido uno de los primeros pigmentos de intercambio iónico utilizado para la formulación de recubrimientos orgánicos con fines anticorrosivos. Su composición posee un 94% de sílice amorfa y 6% de calcio (porcentajes en peso) [95]. Según esta composición, este compuesto podría englobarse dentro de la familia de silicatos de calcio hidratados, los cuales presentan una gran complejidad estructural.

Los silicatos de calcio hidratados presentan más de 30 fases cristalinas, pero cuando sus estructuras pasan a ser semicristalinas o prácticamente amorfas se les denomina como C-S-H [96]. Las siglas C-S-H indican la composición de estos compuestos, siendo C = CaO, S = SiO₂ y H = H₂O, y se suele denominar así a aquellos compuestos de composición inespecífica de naturaleza amorfa o muy poco cristalina. La formulación dentro de la química del cemento, correspondería a un silicato tricálcico (Ca₃SiO₅) con la siguiente expresión: 3CaO·SiO₂, sin que esto implique que estos dos óxidos existan por separado dentro de la estructura [96].

La nanoestructura de los compuestos C-S-H está definida por su composición, siendo interesante comprender como está relacionada dicha estructura con la proporción Ca-Si y los contenidos de Ca-OH y Si-OH, debido al gran número de fases existentes para este tipo de compuestos. Dentro de los compuestos C-S-H es importante diferenciar entre dos tipos [97]:

- I. C-S-H llamado gel, que se forma por la hidratación de silicato tricálcico o β-silicato dicálcico, que constituyen en torno al 75% en peso del cemento portland.
- II. C-S-H obtenidos por diferentes rutas sintéticas:
 - a) Mediante la reacción de CaO y SiO₂.
 - b) Mediante la doble descomposición de sales de calcio y silicatos alcalinos en solución acuosa.

La relación Ca:Si que suelen presentar los compuestos C-S-H suele ser 1:1 o con mayor cantidad de calcio (2:1) [97, 98]. En el caso del pigmento Si/Ca, este muestra una baja relación Ca:Si (0,13:1) [38]. Ello puede ser debido a dos motivos: a) por haberse realizado un descalcificado a niveles bajos de calcio [97], y b) porque el pigmento Si/Ca no pertenece a la familia de compuestos C-S-H.

La poca información obtenida sobre la síntesis de este compuesto indica que durante el proceso de fabricación, se produce sobre la superficie del gel de sílice una reacción de intercambio iónico entre el protón (débilmente ácido) del grupo silanol y el calcio que se encuentra en solución (hidróxido cálcico) (Figura 1.4). Esto indicaría que mediante una reacción de intercambio catiónico, los iones calcio estarían unidos a la superficie el pigmento [99]. Otros trabajos indican que es necesario un proceso de lavado alcalino para conseguir desprotonar la superficie del pigmento, y poder dotarla de una capacidad de intercambio catiónico [100].

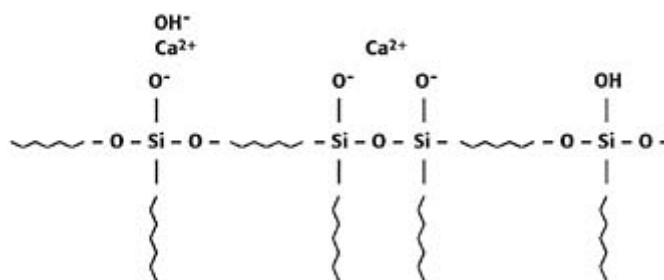


Figura 1.4 - Representación de la superficie del pigmento Sílice/Calcio durante el proceso de intercambio [99].

Aunque no es evidente si el pigmento Si/Ca forma parte de la familia de compuestos C-S-H, parece claro que su principal característica es la capacidad de intercambio iónico según los diferentes estudios realizados [38, 48, 101].

APLICACIONES GENERALES Y ANTICORROSIVAS.

Los compuestos C-S-H forman parte de la composición de los cementos, por lo que las aplicaciones se han centrado en ese campo de investigación. Sin embargo, el pigmento Si/Ca se ha utilizado principalmente como inhibidor de la corrosión metálica, gracias a su capacidad de intercambio iónico, estudiándose su actividad protectora desde el punto de vista anticorrosivo.

Diferentes trabajos se han centrado en evaluar la eficacia inhibidora del extracto acuoso del pigmento Si/Ca. Estudios en soluciones de lluvia ácida sobre el par galvánico zinc-acero [102] y sobre acero galvanizado [103], mostraron inhibiciones

similares de los extractos acuosos de los pigmento Si/Ca y fosfatos, pero inferiores a los cromatos. Un estudio comparativo de siete diferentes pigmentos anticorrosivos (Si/Ca, cromato de zinc, metaborato de bario, amino carboxilato, fosfosilicato de calcio-bario, fosfato de zinc y trifosfato de aluminio) sobre acero y zinc en NaCl 0,5M, ha mostrado un comportamiento intermedio del pigmento Si/Ca, aunque inferior al fosfato y cromato de zinc [101].

La aplicación de este pigmento en recubrimientos anticorrosivos ha sido ampliamente estudiada, principalmente en acero y acero galvanizado. Pinturas de imprimación alcídicas formuladas con el pigmento Si/Ca (entre 8-11,5% en peso) sobre acero, expuestas a ensayos acelerados de corrosión y naturales, muestran un comportamiento anticorrosivo superior al recubrimiento con cromato de zinc, fosfato de zinc y plomo rojo como pigmentos anticorrosivos [42]. Nuevos ensayos acelerados realizados con imprimaciones alcídicas y epoxídicas sobre acero, obtuvieron buenos resultados cuando se utilizó apropiadamente este pigmento, en función de sus propiedades físico-químicas: baja densidad, capacidad de absorción de aceite, basicidad, efecto sobre el curado y sobre la flexibilidad del vehículo, etc. [104, 105].

Estudios más recientes han evaluado el comportamiento anticorrosivo de imprimaciones poliéster sobre acero galvanizado, con diferentes pigmentos anticorrosivos (Si/Ca, SrCrO_4 , fosfatos, polifosfatos, silicatos). Tras ser sometidas a ensayos de inmersión en un electrolito que simula la lluvia ácida, la imprimación con el pigmento Si/Ca presentó un similar comportamiento a la imprimación de silicatos, pero inferior al resto [45]. Una posible explicación es la basicidad que poseen estos pigmentos, la cual puede presentar una desventaja en recubrimientos que tengan vehículos con funcionalidades inestables por hidrólisis (como es el caso de los poliésteres) [100].

Resultados de exposición atmosférica para pinturas de imprimación epoxi-poliamida, formuladas con varios pigmentos anticorrosivos, mostraron que el pigmento Si/Ca proporcionaba la segunda mejor protección anticorrosiva sobre acero galvanizado, y la tercera sobre acero, entre siete tipos de pinturas de imprimación diferentes [101]. Sin embargo, si estos resultados se comparan con los obtenidos en los ensayos de inmersión en NaCl 0,5M para estos recubrimientos, la pintura de imprimación Si/Ca muestra la peor protección anticorrosiva en ambos metales [106]. Por el contrario, ensayos de inmersión en NaCl 0,5M utilizando imprimaciones alcídicas y epoxídicas (en lugar de epoxi-poliamida), muestran que la pintura de imprimación alcídica con el

pigmento Si/Ca presenta un comportamiento anticorrosivo similar al pigmento ZnCrO_4 , mientras que la pintura de imprimación epoxídica, muestra un comportamiento anticorrosivo superior [46].

Estos resultados indican cierta inconsistencia del comportamiento anticorrosivo del pigmento Si/Ca en función del tipo de ensayo realizado, el vehículo de pintura, el electrolito y el sustrato metálico utilizado.

Para explicar el comportamiento anticorrosivo, el mecanismo de protección propuesto inicialmente para este pigmento (Figura 1.5), indica que cuando el agente agresivo entra en contacto con la sílice, se produce el mecanismo de intercambio iónico, quedando el agente agresivo atrapado en la sílice, mientras que el calcio es liberado por el proceso de intercambio. Posteriormente el calcio migra hasta la interfase metal/recubrimiento formando una barrera que previene la corrosión causada por los iones agresivos que alcanzan la superficie metálica [43, 95].

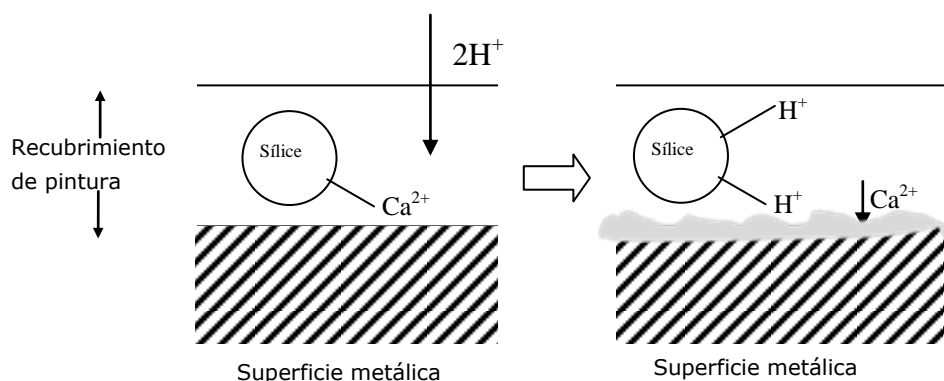


Figura 1.5 - Esquema del mecanismo de retención de iones agresivos, y liberación de cationes inhibidores por parte del pigmento de intercambio iónico Si/Ca [42, 43].

Para comprobar este mecanismo se han realizado interesantes estudios para conocer la composición superficial de la interfase acero/recubrimiento. Para ello, varias pinturas de imprimación formuladas con el pigmento Si/Ca fueron sometidas a diferentes ensayos de corrosión, y después fueron despegadas del metal para poder realizar el análisis superficial de la interfase, utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X [41]. El análisis superficial, tras ensayos inmersión en NaCl 3,5%, indicó la presencia de 10% de Ca y 13% de Si en la interfase para pinturas de imprimación de poliestireno. El análisis superficial, tras la realización de ensayos en la cámara de humedad, detectó entre 1,3 - 1,6% de Ca, y 0,9 - 7,3% de Si, mientras que tras la exposición en la cámara de niebla salina, se obtuvo entre 0,4 - 1,5% de Ca, y 3,5 - 5,2% de Si, para pinturas de imprimación alcídicas y de poliestireno [41].

La gran variación observada en los porcentajes de Ca y Si, en función del tipo de ensayo utilizado y del tipo de recubrimiento, ha provocado que la mayoría de los trabajos se hayan centrado en estudiar el extracto acuoso del pigmento Si/Ca, para comprender su mecanismo de actuación:

1. Se comprobó que se producía la lixiviación de iones Ca^{2+} y polisilicatos por parte del pigmento. La protección metálica se produce debido a la adsorción de aniones polisilicatos sobre la superficie del acero, que inhibe la reacción de reducción de oxígeno y la disolución del metal, de forma similar a como actúan los silicatos, sin indicar el posible efecto inhibitor de los iones Ca^{2+} [38].
2. Se indicó que la protección anticorrosiva podría deberse a una pasivación del metal, como consecuencia del depósito de una película de silicatos sobre la superficie del acero y como consecuencia del pH básico del extracto acuoso del pigmento (pH ~ 9), en lugar de la capacidad de intercambio iónico entre cationes agresivos y los iones Ca^{2+} [46]. La ausencia de Cl^- en la superficie fue justificada por la una posible repulsión por la carga negativa de los silicatos.

El análisis de la superficie metálica después de retirar el recubrimiento del metal, tras haber sido expuesto en diferentes medios agresivos de pinturas de imprimación epoxídica formulas con el pigmento Si/Ca, mostró mediante espectroscopia Auger la presencia de calcio y de un recubrimiento rico en Si, destacando la importancia del proceso de intercambio para la protección anticorrosiva [48].

A modo de conclusión, este pigmento ha mostrado que puede ejercer protección anticorrosiva tanto en solución acuosa como en recubrimientos orgánicos. Los trabajos recogidos en la bibliografía discrepan en cuanto a la importancia de la capacidad de intercambio iónico y al papel del calcio en la protección anticorrosiva, pero en general se puede concluir que la formación de silicatos (bien de calcio o bien en función del metal base), el pH alcalino y las propiedades tampón de estos compuestos, parecen ser las principales razones que justifican la protección anticorrosiva de este pigmento [99].

El papel del calcio en el mecanismo de inhibición del pigmento Si/Ca tampoco es evidente. Sin embargo, este papel es más importante en una serie de estudios donde el pigmento Si/Ca se combina con otros pigmentos anticorrosivos:

- i. El extracto acuoso de los pigmentos Si/Ca y fosfato de zinc en lluvia ácida artificial como electrolito, ha mostrado una inhibición mixta (anódica y

catódica) del par galvánico acero-zinc, proporcionando una protección similar a los cromatos [102]. Resultados similares fueron encontrados utilizando acero galvanizado [49, 103, 107], acero [107, 108] y la aleación de aluminio AA2024-T3 [109] como sustrato metálico. El buen comportamiento en todos los casos se justifica mediante la precipitación de fosfatos de calcio y zinc compactos [49, 110].

- ii. La formulación de recubrimientos epoxídicos con la mezcla de estos pigmentos (Si/Ca y fosfato de zinc), mejora sus propiedades aislantes en un medio ácido agresivo, obteniendo valores de resistencia y capacidad del recubrimiento mejores que en presencia de cromatos, tanto sobre acero [111, 112] como sobre acero galvanizado [113].

Por lo tanto, en esta investigación se pretende proporcionar más información sobre el mecanismo de actuación de este pigmento de intercambio iónico. Además, se va a utilizar aluminio como sustrato metálico, el cual no ha sido empleado en ninguno de los trabajos anteriores, para conocer el carácter anticorrosivo de este pigmento sobre metales pasivables.

1.3.2.2 B) Bentonitas.

Las arcillas son consideradas minerales naturales complejos, constituidos principalmente por una mezcla de silico aluminatos cristalinos (minerales arcillosos), y de otros silicatos y minerales de hierro, calcio, titanio, etc., acompañados frecuentemente por materia orgánica. Su composición mineralógica es determinante para sus propiedades [114]. Las bentonitas poseen una estructura laminar perteneciente a la familia de los filosilicatos trilaminares ó 2:1, con láminas separadas unos 10Å y cargadas eléctricamente [114]. En su estructura laminar 2:1, cada lámina está formada por dos capas tetraédricas y una octaédrica, como se observa en la Figura 1.6:

- Cada tetraedro $(\text{SiO})_4^{4-}$ está unido con sus vecinos compartiendo tres de sus cuatro oxígenos, dando lugar a capas de extensión infinita y de fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, donde los tetraedros están distribuidos formando hexágonos. El silicio puede estar parcialmente sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} .
- Los octaedros forman capas de tipo brucita $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$, donde el Mg^{2+} o Al^{3+} (coordinados con seis OH) pueden estar parcialmente sustituidos por Fe^{3+} o

Fe^{2+} , respectivamente. El enlace con las capas de tetraedros se produce mediante la interacción de grupos $(\text{OH})^-$ con oxígenos que se encuentran sin compartir en los tetraedros (denominados oxígenos apicales), quedando en el plano octaédrico un OH^- en el centro de cada hexágono formado por seis de los oxígenos apicales del plano tetraédrico.

Por su composición química, las bentonitas pertenecen a la familia de las esmectitas, que suele presentar la siguiente fórmula general para sus compuestos: $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_{10}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{OH})_2\text{M}_{(x+y)}$. Esta familia incluye especies dioctaédricas (se forman cuando dos tercios de los huecos octaédricos están ocupados, con el catión Al^{3+} como predominante en la capa octaédrica), como son la montmorillonita, nontronita y beidelita, y especies trioctaédricas (cuando todos los huecos octaédricos están ocupados, con el catión Mg^{2+} como predominante en la capa octaédrica), como son la saponita, sauconita y hectorita [114, 115]. La montmorillonita es el mineral mayoritario que forma parte de la composición de la bentonita.

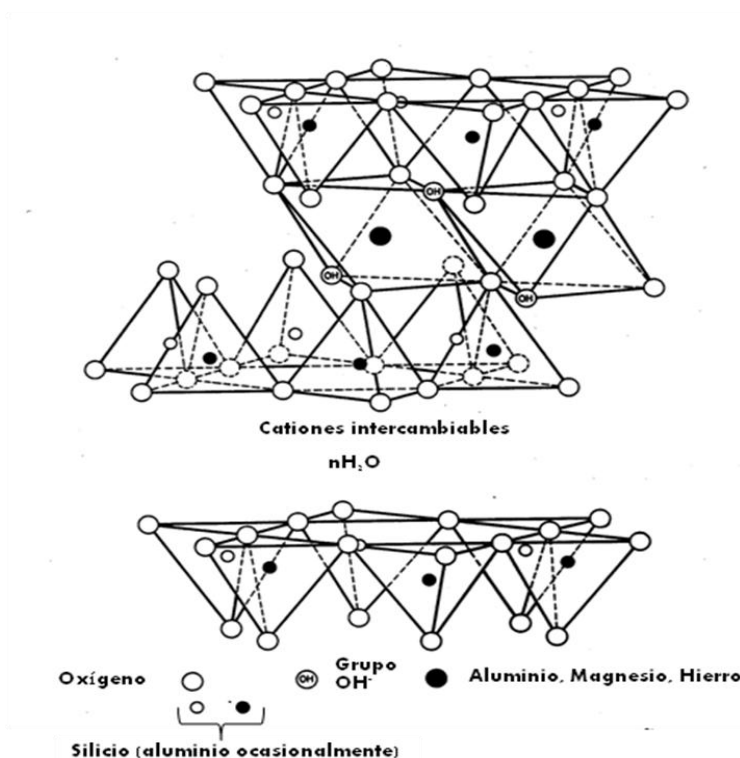
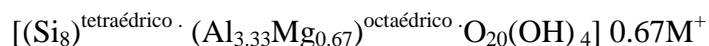


Figura 1.6 - Estructura general de las esmectitas [116].

Su composición química varía por la capacidad de sustitución entre los elementos que constituyen las láminas, principalmente por las sustituciones isomórficas. La sustitución isomórfica parcial de Mg^{2+} en lugar de Al^{3+} presente en la capa

octaédrica, genera un exceso de carga negativa neta de 0,67 unidades por celda unidad (Figura 1.7). Esta carga negativa generada se neutraliza por los cationes intercambiabiles (M^+), permitiendo la propiedad intrínseca de intercambio catiónico (independiente del pH) para estos compuestos. Los cationes alcalinos (Na^+ y K^+) y alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}) son los más frecuentes. Por lo tanto, una bentonita ideal quedaría definida con la siguiente composición en su celda unidad [117-120]:



donde los cationes M^+ permiten la unión mediante interacciones electrostáticas de varias láminas.

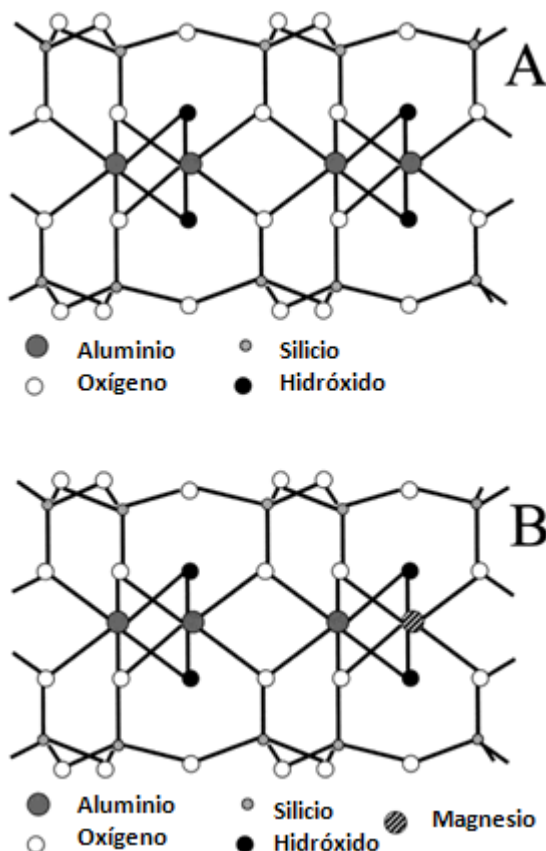


Figura 1.7 - A) Estructura de la bentonita en 2D antes de realizar la sustitución isomórfica, y B) Estructura de la bentonita en 2D tras la una sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} [55].

APLICACIONES GENERALES Y ANTICORROSIVAS.

Los silicatos de estructura laminar, como las bentonitas, pueden intercambiar los cationes presentes en su estructura mediante ensayos de intercambio a nivel de laboratorio, mediante columnas de intercambio catiónico o mediante lavados sucesivos en solución acuosa con el catión deseado [121]. Las bentonitas en estado natural se

suelen clasificar como bentonitas sódicas (bentonita de Wyoming) y bentonitas cálcicas, las cuales poseen un alto y bajo poder de hinchamiento y adsorción, respectivamente. Son compuestos conocidos como “arcillas activas”, debido a su afinidad para ciertas reacciones químicas, y en solución acuosa ambas tienden a formar suspensiones coloidales hidrófobas de carga negativa. Su utilización en diferentes aplicaciones industriales es posible gracias a las propiedades físico-químicas de estos compuestos:

- ✓ Su alta superficie específica y el pequeño tamaño de partícula ($< 2 \mu\text{m}$) hace que sean compuestos atractivos en aplicaciones de interacción con fluidos. Poseen también buena capacidad de adsorción de residuos orgánicos y de absorción en general.
- ✓ Su capacidad de intercambio catiónico es debida a que presentan una estructura laminar con exceso de carga negativa compensada por cationes en su espacio interlaminar. Esta capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los “cationes de cambio” que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del pigmento. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:
 1. Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
 2. Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
 3. Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos, y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

- ✓ Su capacidad de hidratación e hinchamiento y deshidratación, debido a la estructura laminar que poseen, proporciona una gran plasticidad.

Por lo tanto, estos compuestos se pueden utilizar como catalizadores, arenas de moldeo, lodos de perforación lubricantes, agentes gelificantes de líquidos orgánicos, agentes aglutinantes, agentes absorbentes, emulsionantes, materiales de sellado, materiales impermeabilizantes, clarificadores de vinos, excipientes en medicamentos, alimentos para animales, etc. Todas estas aplicaciones surgen gracias a su característica

de poder intercambiar cationes fijados en la superficie exterior de sus cristales y en su espacio interlaminar, con aquellos cationes existentes en las soluciones acuosas [115].

Desde el punto de vista de la corrosión es interesante la aplicación de estos compuestos para la fabricación de pinturas anticorrosivas, tanto con compuestos orgánicos como inorgánicos:

1. Se han utilizado montmorillonitas modificadas con diferentes compuestos orgánicos (tras ser intercambiados por los cationes presentes en el espacio interlaminar), para mejorar diferentes propiedades (adhesión, absorción de agua, etc.) [122, 123] y para proporcionar protección anticorrosiva [124-126] utilizando recubrimientos epoxídicos en todos los casos.
2. La formulación de recubrimientos orgánicos con cationes metálicos (compuestos inorgánicos) incorporados como sales solubles en pequeñas cantidades puede provocar problemas su solubilidad. Por lo tanto, la incorporación de estos cationes dentro de bentonitas puede disminuir la solubilidad de los mismos y por tanto evitar una lixiviación excesiva iones, reducir el ampollamiento osmótico y el proceso de deslaminación [55].

Los estudios llevados a cabo con recubrimientos orgánicos formulados con estos pigmentos sobre acero galvanizado pretratado, se han centrado principalmente en la evaluación de la deslaminación catódica (I) y en su comportamiento en el ensayo de corrosión acelerada en la cámara de niebla salina (II):

- I. Recubrimientos de PVB formulados con bentonita modificada con cerio (con alta fracción de pigmento en volumen), mostraron cinéticas de deslaminación inferiores a recubrimientos formulados con SrCrO_4 (con baja fracción de pigmento en volumen) [127-129]. Este buen comportamiento fue justificado por el impedimento a la migración de cationes Na^+ en el medio debido a la precipitación de óxido/hidróxido de cerio, más que a la capacidad del pigmento de retener Na^+ tras su intercambio con Ce^{3+} [129]. Un estudio reciente con diferentes bentonitas sintetizadas con cationes alcalinotérreos (Me: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) en su estructura, mostraron un mecanismo similar (precipitación de sólidos $\text{Me}(\text{OH})_2$) durante el proceso de deslaminación catódica experimentado por recubrimientos de PVB [56]. En definitiva, la bentonita con Ca^{2+} promueve

una menor deslaminación del recubrimiento que bentonitas con otros cationes alcalinotérreos, Y^{3+} y Ce^{3+} [130].

- II. Los ensayos acelerados de corrosión se han llevado a cabo principalmente en dos tipos de bentonitas (bentonitas de cerio y de calcio), en recubrimientos de tipo poliéster. Los recubrimientos mostraron una baja deslaminación y una baja pérdida de masa de zinc (procedente del acero galvanizado) tras 1000 h en cámara de niebla salina [100]. Similares ensayos de deslaminación en cámara de niebla salina mostraron mejor comportamiento de los recubrimientos formulados con ambas bentonitas en comparación con recubrimientos formulados con Si/Ca y cromato de estroncio ($SrCrO_4$): $Si/Ca < SrCrO_4 \approx \text{bentonita de calcio} < \text{bentonita de cerio}$ [55]. Sin embargo, la eficiencia inhibidora de estos recubrimientos variaba de forma prácticamente opuesta: $Ca \ll Ce < SrCrO_4$ [55].

Estos resultados siembran ciertas dudas sobre el posible comportamiento anticorrosivo que pueden ejercer estos pigmentos en recubrimientos expuestos a diferentes atmósferas agresivas y en diferentes sustratos metálicos, a pesar del buen comportamiento que han mostrado frente a la deslaminación en acero galvanizado pretratado químicamente.

1.4 INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN.

Los inhibidores de corrosión se pueden clasificar de diversos modos: por su composición química, por su mecanismo, por su aplicación y por el proceso parcial que interfieren [131]. Si se atiende al proceso en el cual interfieren, se pueden clasificar nuevamente en:

- ✓ Inhibidores catódicos. Suelen ser cationes que actúan interfiriendo la reacción catódica y normalmente forman capas protectoras sobre zonas catódicas activas. Son capaces de proteger a bajas concentraciones, aunque su poder de inhibición es menor que el de los inhibidores anódicos, por lo que son buenos inhibidores en ataques localizados. Algunos ejemplos son las sales de magnesio, zinc, níquel, cerio, etc.
- ✓ Inhibidores anódicos. Suelen ser aniones (muchos de ellos de carácter básico) que actúan interfiriendo la reacción anódica. Se necesita mayor cantidad para

ejercer cierto grado de inhibición, ya que en pequeñas cantidades pueden provocar un ataque localizado y más intenso que en ausencia de inhibidor. Como ejemplos importantes destacan los fosfatos, molibdatos, cromatos, nitritos, etc.

- ✓ Inhibidores mixtos. Suelen ser compuestos orgánicos que actúan interfiriendo tanto en la reacción anódica como en la catódica.

1.4.1 CATIONES Ca^{2+} .

Un gran cantidad de metales catiónicos (M^{n+}) se comportan como inhibidores catódicos de la corrosión, ya que su presencia en forma hidróxido ($\text{M}(\text{OH})_n$) les permite tener una baja solubilidad relativa [55]. La reacción de reducción de oxígeno (ORR) puede ocurrir con la intervención de 2 ó 4 electrones:



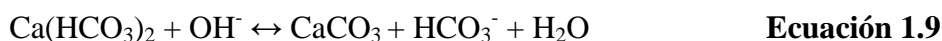
ó



La predominancia de una de las reacciones frente a la otra dependerá de la composición del sustrato metálico y de la presencia o ausencia de una capa de óxido en la superficie [132].

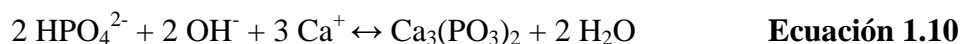
Un ejemplo es el Ce, ya que las propiedades inhibidoras mostradas por sales de este elemento sobre AA7075-T6 han despertado un especial interés en la última década [133]. Otro ejemplo es el catión Zn^{2+} , el cual ha sido ampliamente utilizado como inhibidor catódico por la precipitación de óxidos e hidróxidos de zinc sobre la superficie metálica [134]. El Zn^{2+} también suele utilizarse en combinación con otros compuestos, como fosfatos [135].

En cuanto al poder de inhibición del calcio, el bicarbonato de calcio puede precipitar formando carbonato calcio en presencia de soluciones alcalinas:



Estos precipitados dificultan la difusión de oxígeno hacia la superficie metálica [134]. Sin embargo, el calcio no suele utilizarse por sí solo como inhibidor, sino que está combinado con otros compuestos (ortofosfatos o polifosfatos). La inhibición de la

reacción catódica se produce por la precipitación de fosfato de calcio poco soluble [134]:



A este respecto conviene comentar la importante inhibición observada sobre acero galvanizado en soluciones de lluvia ácida artificiales saturadas con el extracto del pigmento Si/Ca, debido a la formación de una película uniforme y compacta de una mezcla de fosfato de zinc y calcio [49].

Por lo tanto, aunque otros cationes poseen mayores propiedades anticorrosivas por sí solos, el interés para estudiar el poder de inhibición del Ca^{2+} es conocer su papel en el mecanismo de actuación en pigmentos de intercambio iónico, como en el caso del pigmento Si/Ca. Por este motivo también se utilizará calcio en lugar de cerio para la síntesis del pigmento bentonita/Ca, a pesar de que el cerio puede presentar mejores propiedades anticorrosivas que el calcio.

1.4.2 ANIONES VANADATO.

Desde el punto de vista de anticorrosivo, diferentes aniones han sido estudiados: molibdatos, silicatos, fosfatos [23]. Los vanadatos proporcionan buena inhibición para el aluminio comparados con otros compuestos [36]. En este estudio se comprobó que en solución acuosa a pH neutro y básico, estos compuestos alcanzaban un comportamiento anticorrosivo parecido a los cromatos, mientras que a pH ácido no mostraron un buen comportamiento anticorrosivo.

Para conocer el modo de actuación de estos inhibidores, es interesante realizar una revisión profunda de los diferentes estudios que han sido realizados con los aniones vanadato como inhibidores de la corrosión en solución acuosa. Las propiedades inhibidoras que ejercen estos aniones sobre un sustrato metálico son debidas principalmente a la especiación que presentan estos compuestos, la cual es función del pH y concentración, como muestra el diagrama de equilibrio de las especies $\text{V}^{5+} - \text{OH}^-$ de la Figura 1.8.

Como se puede observar estos oxoaniones de vanadio en solución muestran una química de coordinación compleja. Esto implica varias reacciones de protonación/desprotonación, al igual que reacciones de polimerización para formar oligómeros (especies) de diferente peso molecular, dependiendo del pH y la concentración. La técnica de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) de

alto campo, proporciona datos estructurales e información con respecto a la especiación y la concentración de una gran variedad de compuestos en solución acuosa y no acuosa. De acuerdo a la NMR para ^{51}V y ^{17}O , las especies predominantes entre pH 7-9 son monovanadatos (V_1), divanadatos (V_2), tetravanadatos cíclicos (V_4) y pentavanadatos cíclicos (V_5). La polimerización de estas especies ocurre durante la acidificación para formar decavanadatos (V_{10}) [136].

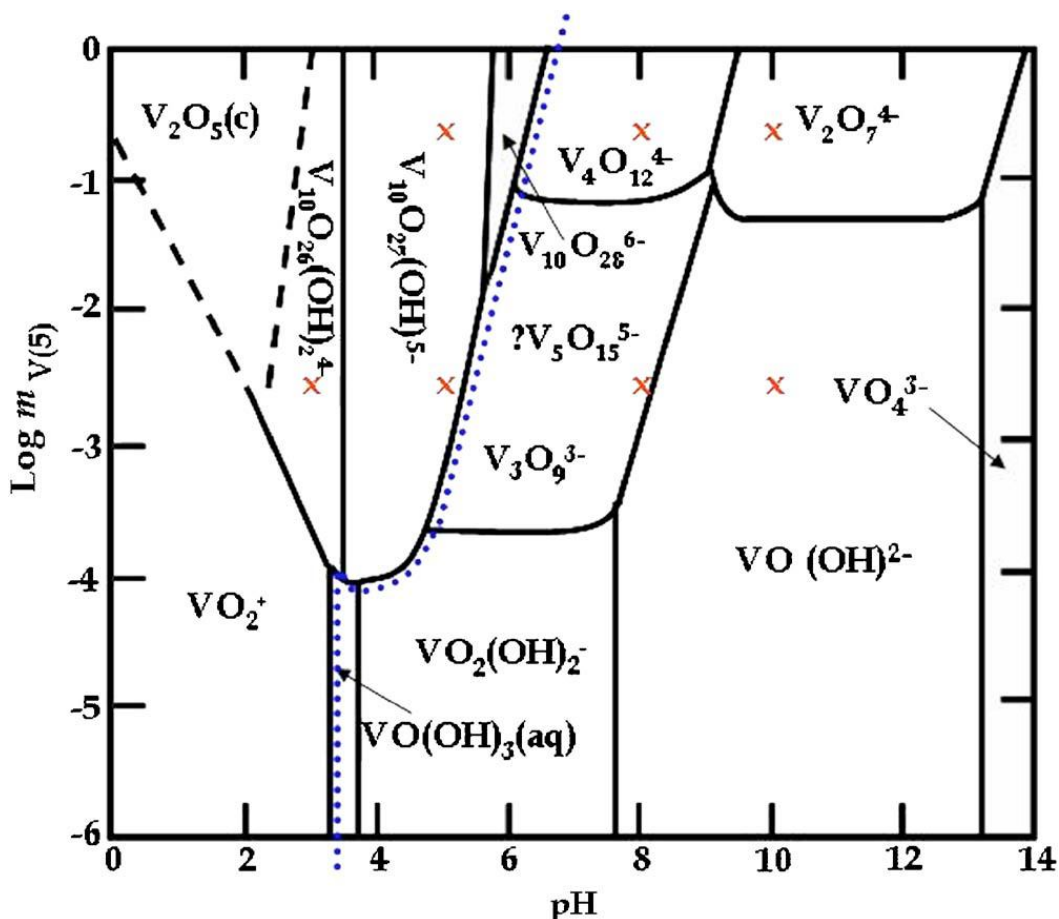


Figura 1.8 - Diagrama de equilibrio de la predominancia de especies $\text{V}^{5+}\text{-OH}^-$ en función de la concentración y del pH. La línea punteada delimita las especies coordinadas octaédricamente (izquierda) y tetraédricamente (derecha) [137].

Desde el punto de vista anticorrosivo, la gran mayoría de los trabajos llevados a cabo se han centrado en la aleación de aluminio AA2024-T3, en sus compuestos intermetálicos, cobre y aluminio puro. A modo de resumen se van a enumerar varias conclusiones obtenidas de estos estudios realizados en NaCl como electrolito:

- I. El paso de pH básicos (pH 8 o mayores) a pH ácidos (pH 4 o menores) provoca una rápida transformación de la especie V_1 a V_{10} (únicamente), mientras que la

situación inversa produce una transformación más lenta de V_{10} a V_2 , V_4 y V_5 , sin la presencia de V_1 [137, 138].

- II. Las inhibiciones anódica y catódica del metal son mucho mayores por parte de las especies presentes coordinadas tetraédricamente (V_1 , V_2 , V_4 y V_5), que con las especies coordinadas octaédricamente (V_{10}) [137].
- III. Hay una modesta inhibición anódica, frente a una mayor inhibición catódica por la reducción de la cinética de la ORR, principalmente en soluciones alcalinas aireadas con NaVO_3 . Sin embargo, en ausencia de oxígeno no se observó inhibición catódica alguna [137].
- IV. La inhibición de la ORR en soluciones saturadas (con predominancia de especies octaédricas: V_{10}) es menor que en soluciones diluidas (con predominancia de especies tetraédricas) [139].
- V. Estudios llevados a cabo en la “Split cell” (con el ánodo y cátodo separados físicamente), mostraron cómo la inyección de metavanadatos en la zona anódica no es capaz de reducir la densidad de corriente, ni tampoco inhibir las picaduras activas, mientras que su inyección en la zona catódica hace posible la reducción de la densidad de corriente, al ser capaces de disminuir la cinética de la ORR (condiciones aireadas) [136].

Esta información indica que la mayor inhibición suele conseguirse con las especies que predominan a pH básico (a bajas concentraciones) y principalmente cuando los vanadatos están presentes en el cátodo. Un estudio complementario a los anteriores determinó la adsorción de monovanadatos en la superficie metálica mediante isothermas Langmuir, proponiendo como mecanismo de actuación la formación de una capa adsorbida que bloquea los sitios reactivos de los compuestos intermetálicos, disminuyendo la cinética de la ORR, desplazando la adsorción de aniones Cl^- , estabilizando la capa pasiva y minimizando el ataque del compuesto intermetálico Al_2CuMg de la aleación AA 2024-T3 [140].

En cuanto al mecanismo propuesto anteriormente, la protección del compuesto intermetálico Al_2CuMg en presencia de vanadatos se observó en las curvas de polarización anódica (condiciones desaireadas) realizadas sobre la aleación AA 2024-T3 en cloruro sódico [136]. Estudios de la superficie metálica realizados mediante SEM también revelaron la protección de las partículas de intermetálico en presencia de

metavanadatos [136, 137, 141]. A pesar de la protección del compuesto intermetálico Al_2CuMg , un estudio mediante SEM de la superficie metálica tras ser sometida al ensayo de raspado (“scratching”), utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica con Sonda Kelvin de Barrido (SKPFM), mostró un cierto ataque de la matriz de aluminio en presencia de NaVO_3 0,1mM en cloruro sódico [141].

Sin embargo, la presencia de una capa adsorbida sobre la superficie metálica no es tan evidente. Un análisis mediante SEM/EDAX de la aleación tras haber sido expuesta a una solución cloruro sódico con NaVO_3 , mostraba diferentes resultados en función de la concentración de vanadatos a pH básico: en la solución 0,0032M de NaVO_3 no se detectó vanadio ni cerca de picaduras ni en las diferentes partículas de compuestos intermetálicos, mientras que en una disolución con 0,32M de NaVO_3 , la presencia de vanadio estaba desvinculada de las zonas de corrosión localizada y se encontraba de forma generalizada sobre la superficie [137]. Curiosamente la primera situación (donde no se detectan vanadatos por SEM sobre la superficie) es la que proporciona la mayor reducción de la cinética en la ORR. La presencia de vanadio en los diferentes estudios realizados mediante SEM ha sido detectada en picaduras [136, 137, 141], debido posiblemente a una condensación de geles de óxido de vanadio ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) por un pH ácido localizado [142]. Esta presencia de vanadio parece no ser capaz de inhibir las picaduras activas [136], y además, se obtuvieron voltapotenciales menos nobles que la matriz en las zonas de ataque con la SKPFM, lo que favorecería un continuo ataque de la picadura [141].

En cuanto al mecanismo de protección propuesto, la información recopilada muestra claramente la disminución de la cinética de la ORR, una protección del compuesto intermetálico Al_2CuMg y la presencia de vanadio en las picaduras, pero no es evidente la presencia de una capa de vanadatos adsorbida mediante las técnicas utilizadas, siendo una de las interrogantes que quedan abiertas en cuanto al mecanismo de protección de los aniones vanadato.

2.- OBJETIVOS

El buen comportamiento que ofrecen los cromatos como pigmentos en pinturas anticorrosivas dificulta la búsqueda de una alternativa ecológicamente aceptable de igual efectividad y económicamente rentable. Los pigmentos de intercambio iónico están siendo estudiados, y en algunos casos ya aplicados como alternativa, aunque su efectividad todavía no haya sido convenientemente contrastada. Por ello, se hace necesario profundizar en el estudio de los mecanismos de protección anticorrosiva de este tipo de pigmentos, así como en el análisis de sus posibilidades reales para convertirse en una alternativa a los cromatos en la formulación de pinturas anticorrosivas y en su utilización en ambientes con diferente tipo de agresividad.

Así pues, el conocimiento de los mecanismos de actuación y las posibilidades que ofrecen los pigmentos de intercambio iónico como alternativa ecológicamente aceptable a los pigmentos basados en compuestos hexavalentes de cromo, se puede definir como el objetivo principal de esta tesis.

Para ello, en este trabajo se propone alcanzar los siguientes objetivos concretos:

1. Conocer en profundidad su capacidad de intercambio iónico frente a iones agresivos, y la capacidad inhibidora de la corrosión de esos pigmentos, estudiando la dependencia de estos efectos con: la composición química del pigmento, la concentración del pigmento en el recubrimiento orgánico y la agresividad del electrolito.
2. Estudiar los mecanismos de actuación, en cuanto a protección anticorrosiva, y las relaciones composición-microestructura-propiedades de este tipo novedoso de pigmentos de intercambio iónico.
3. Estudio y evaluación del comportamiento anticorrosivo de recubrimientos formulados con pigmentos de intercambio iónico, mediante ensayos naturales, acelerados y electroquímicos. A efectos comparativos se utilizan dos recubrimientos convencionales: uno pigmentado con cromato (referencia) y otro sin pigmento anticorrosivo (control).

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL METAL BASE: ALUMINIO.

El análisis químico composicional del aluminio ensayado, fue realizado en superficie mediante espectrometría de emisión óptica por lámpara de descarga luminiscente (GD-OES). Para ello se utilizó un espectrómetro LECO, modelo SA-2000, *Surface Analyzer*.

Además, se llevó a cabo un estudio metalográfico de la microestructura del aluminio, tanto en corte transversal como longitudinal, mediante microscopía óptica (MO), una vez preparadas las muestras metalográficas. La preparación consistió en: 1º) desbaste progresivo con papel de lija de SiC hasta grado 1600, 2º) pulido a espejo con pasta de diamante de 1µm de tamaño de partícula, y 3º) ataque químico por inmersión durante 30 segundos en una disolución de 5 mL de HF por litro de agua destilada, deteniendo el ataque con chorro de agua fría, arrastre de la misma con acetona y secado con aire caliente forzado. Para ello se utilizó un microscopio metalográfico marca OLYMPUS, modelo PME 3, equipado con ocular micrométrico.

El análisis morfológico del aluminio fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución, con un equipo *FE-SEM*, modelo *JEOL JSM 6500F*, con filamento de emisión de campo tipo Schottkey, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados. Por último se identificaron los compuestos intermetálicos presentes como impurezas mediante el sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX) y cámara de infrarrojos, utilizando el software INCA (Oxford Instruments) para el análisis de resultados.

3.2 PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Como ha sido comentando en la introducción, se llevará a cabo el estudio de tres pigmentos de intercambio iónico. En este capítulo se describirá el proceso de síntesis llevado a cabo para dos de los tres pigmentos (el tercero de ellos se encuentra disponible comercialmente), la caracterización físico-química de los mismos, un estudio de la capacidad de intercambio iónico que presentan en diferentes soluciones acuosas, además de una evaluación de las propiedades inhibidoras que ofrecen al aluminio desnudo en diferentes electrolitos.

3.2.1 SÍNTESIS DE LOS PIGMENTOS.

Han sido sintetizados experimentalmente dos de los tres pigmentos: Hidrotalcita-Vanadato (HT-V) y bentonita/Ca. La síntesis del pigmento HT-V se realizó mediante diferentes rutas sintéticas aplicando diferentes condiciones experimentales (diferentes cationes intercambiables, diferentes especies vanadato en solución, etc.) que será detallado a continuación. Por otro lado, la síntesis del pigmento bentonita/Ca se realizó con calcio como único catión intercambiable, para así poder estudiar el papel del mismo en el mecanismo de inhibición de esta familia de pigmentos de intercambio iónico.

El tercer pigmento estudiado (Si/Ca) fue adquirido comercialmente, por lo que únicamente se realizó la caracterización del mismo.

3.2.1.1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS HIDROTALCITA-VANADATO (HT-V).

Se realizaron diferentes síntesis para obtener diversas HT-V, utilizando siempre los aniones vanadato como inhibidores. El objetivo era seleccionar, tras un estudio previo, aquel pigmento sintetizado con mejores propiedades anticorrosivas para llevar a cabo los ensayos anticorrosivos comunes a los otros dos pigmentos de intercambio iónico. Estos ensayos fueron realizados durante una estancia predoctoral con el Professor R.G. Buchheit en “The Ohio State University”, Columbus (Ohio, U.S.A.).

La coprecipitación ha sido el método utilizado para obtener HT-V con diferentes cationes en su composición. Cuatro han sido las consideraciones experimentales utilizadas:

- 1) Utilización de los cationes Zn^{2+} , Ni^{2+} o Li^{+} , junto al Al^{3+} , para estudiar la sinergia de los mismos junto a los aniones vanadatos utilizados en la síntesis.
- 2) Uso de diferentes ácidos en el proceso de síntesis, HCl o H_2O_2 , para conseguir una especiación diferente de los aniones vanadato en solución.
- 3) El pH utilizado en cada proceso de síntesis está marcado por los cationes utilizados en la síntesis. Es necesario utilizar un pH en el cual se produzca la precipitación de los hidróxidos de cada catión para obtener el producto deseado.
- 4) Finalmente, se utilizó una atmósfera inerte de Argón (en ausencia de CO_2) para evitar la carbonatación de agua a $\text{pH} > 6,5$, y por lo tanto reducir al mínimo la presencia de aniones CO_3^{2-} en la estructura de la HT-V.

Con las dos primeras consideraciones se ha pretendido obtener compuestos diferentes para estudiar sus propiedades anticorrosivas, mientras que las dos últimas fueron utilizadas para conseguir unas condiciones adecuadas de síntesis.

Tabla 3.1 - Detalles experimentales de los procesos de síntesis para pigmentos HT-V.

Nº	Denominación	Cationes [M ³⁺ , M]	mol (M)/mol (M ³⁺)	pH Co-precipitación	Ácido	CO ₂	Compuesto final obtenido
1	HTV – Zn (HCl)	Al, Zn	2 / 1	6.3 - 6.5	HCl	Si	Hidrotalcita (HT)
2	HTV – Zn (H ₂ O ₂)	Al, Zn	2 / 1	6.3 - 6.5	H ₂ O ₂	Si	HT + Zn ₃ (OH) ₂ (V ₂ O ₇).2(H ₂ O)
3	HTV – Zn (B)	Al, Zn	2 / 1	6.3 - 6.5	H ₂ O ₂	Si	HT + Zn ₃ (OH) ₂ (V ₂ O ₇).2(H ₂ O)
4	HTV – Ni (HCl)	Al, Ni	2 / 1	9.0 - 10.0	HCl	No	HT
5	HTV – Ni (H ₂ O ₂)	Al, Ni	2 / 1	9.0 - 10.0	H ₂ O ₂	No	HT
6	HTV – Li (HCl)	Al, Li	2 / 1	9.0 - 10.0	HCl	No	HT
7	HTV – Li (H ₂ O ₂)	Al, Li	2 / 1	9.0 - 10.0	H ₂ O ₂	No	HT



Figura 3.1 - Imagen del proceso de síntesis de los pigmentos HT-V en ausencia de CO₂.

En la Tabla 3.1 se muestran detalles de las 7 síntesis llevadas a cabo, especificando la denominación de los pigmentos, los cationes utilizados, la relación

molar *catión metálico* (M)/ *catión trivalente* (M^{3+}), el pH utilizado durante la coprecipitación, el tipo de ácido utilizado, la presencia o ausencia de CO_2 y finalmente los compuestos obtenidos. Hay que indicar que las síntesis número 2 y 3 tienen las mismas condiciones experimentales, y se llevaron a cabo por duplicado para comprobar que la obtención del compuesto $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ es como consecuencia de las condiciones experimentales del proceso de síntesis.

Las síntesis en ausencia CO_2 se llevaron a cabo aplicando un burbujeo constante de argón de forma simultánea en cada una de las celdas utilizadas (celda de precipitación con los aniones formadores, celda con la disolución de cloruros catiónicos y la celda con el hidróxido sódico para controlar el pH), como se puede ver en la Figura 3.1. La celda de precipitación posee un electrodo medidor de pH, un agitador magnético y la disolución concentrada del anión intercambiable, cuya especiación será modificada en función del ácido utilizado (HCl o H_2O_2) como se detallada a continuación:

- a) La presencia de decavanadatos ($(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$) como aniones intercambiables se produce en presencia de HCl y requiere un control del pH, ya que la predominancia de la especie $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ tiene lugar a un pH entre 4,5 y 5,9, según el diagrama de especiación. En el rango de pH entre 6,3 y 6,5, la especie $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ es metaestable en solución para poder formar parte de la estructura final. Mientras que a pH mayores a 6,5 esta especie deja de predominar en solución descomponiéndose en metavanadatos, por lo que a pH 9-10 se favorece la presencia de metavanadatos frente a decavanadatos, la cual variará en función de la velocidad de descomposición de estos últimos.
- b) Cuando se utiliza como medio H_2O_2 se provoca la formación de complejos de vanadio en la solución en lugar de decavanadatos, por lo que las especies predominantes pasan a ser principalmente complejos de diperoxovanadatos (VX_2) en el rango de pH utilizado (5,9-10), junto con la presencia de monoperoxovanadatos (VX) a pH básicos [143].

Los pigmentos HT-V se sintetizaron mediante el método de coprecipitación de Kooli y Jones [61], descrito por Buchheit et al. [51], que será detallado a continuación para la síntesis en HCl . Para ello se disuelven 20g de NaVO_3 en 500 mL de agua destilada sometida a ebullición (para eliminar el CO_2) y agitación constante. Se añade HCl hasta ajustar el pH a 5,9, obteniendo una coloración naranja-amarillenta en la

disolución, consecuencia de la presencia de la especie predominante, $V_{10}O_{28}^{6-}$. Posteriormente, la disolución se ajusta al pH de precipitación mediante la adición de NaOH 2M. A este valor de pH, el $(V_{10}O_{28})^{6-}$ es metaestable, pero la transformación a la especie estable termodinámicamente (metavanadato) se produce lentamente al ser desfavorable cinéticamente, por lo que la especie $(V_{10}O_{28})^{6-}$ permanece en disolución el tiempo suficiente para realizar la síntesis del pigmento.

Posteriormente, a la solución con $(V_{10}O_{28})^{6-}$ se le adiciona gota a gota la disolución de cloruros catiónicos bajo agitación constante y manteniendo el pH de coprecipitación correspondiente adicionando NaOH 2M. Dicha adición se realiza en aproximadamente una hora, posteriormente la mezcla se calienta entre 55 - 60 °C manteniendo constante la temperatura durante toda la noche, con objeto de obtener una mayor cristalinidad del compuesto final. Transcurrido ese periodo, se decanta la disolución en un filtro Büchner conectado a vacío, y se lava con tres porciones de 150 ml de agua destilada, para eliminar las impurezas solubles (los reactivos sin reaccionar entre otros).

En la etapa posterior a la síntesis, el polvo obtenido fue intercambiado durante 24 horas en 100 mL de una solución de vanadato equivalente a la utilizada en la síntesis, con el objetivo de alcanzar una mayor pureza del compuesto y evitar presencia de otros aniones (como CO_3^{2-} y Cl^-) en la estructura HT. Nuevamente se realizó el lavado con agua destilada del pigmento en polvo.

Finalmente, el sólido obtenido es secado a 40 °C durante 12 horas en una estufa y posteriormente pulverizado en mortero de ágata hasta obtener un tamaño homogéneo de partícula. Cada pigmento se cribó utilizando un tamiz de 38 micras, para así tener un tamaño de grano máximo en torno a ese valor.

La Difracción de Rayos X (XRD) y la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) fueron dos de las técnicas utilizadas para hacer la caracterización inicial de los pigmentos. La identificación por XRD de los compuestos obtenidos se realizó mediante un barrido angular (2θ) comprendido entre 2° y 70° con un equipo *Scintag XDS-2000*, con ánodo de cobre (radiación de $Cu-K\alpha$), 45 kV de voltaje y 20 mA de intensidad de corriente. El software EVA_{TM} fue utilizado para eliminar el background y hacer el tratamiento de datos.

La NMR se utilizó para realizar un estudio complementario, con el objetivo de conocer la especiación de los vanadatos presentes en los diferentes pigmentos. Para ello, se mantuvo en constante agitación 4 g de pigmento en contacto con 40 mL de una

solución de NaCl 0,1M. Únicamente se registraron espectros a diferentes tiempos (1h, 6h y 20h) en aquellos pigmentos que mostraron mejores propiedades inhibitoras, para poder identificar las especies presentes y su tipo de coordinación: tetraédrica, octaédrica o ambas.

Los espectros de NMR de alta resolución de ^{51}V (105,2 MHz), se obtuvieron en “The Ohio State University”, mediante un equipo *Bruker DPX 400 MHz*. Se utilizó una sonda de detección indirecta con un pulso de 90° y una duración de 10,38 μs . Los espectros fueron obtenidos utilizando 8192 transitorios y una ventana espectral de 73529 Hz, con 0,051 s de tiempo de adquisición y 0,20 s de tiempo de relajación. Para cada espectro fueron aplicados los siguiente parámetros: 1,00 Hz de ancho de línea, llenado a cero (25 puntos K), y una corrección de la línea base. Como referencia para el desplazamiento químico del vanadio ($\delta^{51}\text{V} = 0$ ppm) se utilizó una solución de 20% v/v de VOCl_3 en benceno deuterado (C_6D_6).

3.2.1.2 SÍNTESIS DEL PIGMENTO BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca).

La síntesis de este tipo de pigmento se realiza a través de una activación del compuesto por medio de un intercambio catiónico. Para ello se utilizan como reactivos una bentonita sódica comercial (bentonita de Wyoming CG) y cloruro cálcico dihidratado, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación [55, 121]:

- a) Se dispersan 250 g de bentonita sódica en 2 L de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- b) Se mantiene la mezcla durante 24h en agitación continua. La separación de fases se realiza durante 15 minutos en centrifugación.
- c) Se elimina el exceso de cloruro (procedente del $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mediante lavados con etanol. Para ello, se mezcla homogéneamente la fase sólida obtenida en la etapa anterior y se mantiene durante 24h en agitación continua, separando nuevamente por centrifugación.
- d) Por último, secado del pigmento a 70°C en estufa y obtención del pigmento en polvo utilizando un mortero de ágata.

Hay que indicar que las etapas 2) y 3) se repiten cuatro veces para posibilitar un máximo intercambio entre los cationes Na^+ existentes en la bentonita y los Ca^{2+} procedentes de la disolución. Además se consigue eliminar el exceso de cloruros, hasta

comprobar que la conductividad del etanol centrifugado sea prácticamente igual a la del etanol puro.

3.2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS PIGMENTOS.

Se llevó a cabo una caracterización completa de los tres pigmentos de intercambio iónico empleados en este trabajo, tanto el comercial Shieldex[®] (Si/Ca), como los sintetizados en el laboratorio (HT-V y bentonita/Ca). El pigmento HTV-Zn (HCl) fue elegido para ser caracterizado entre los siete pigmentos HT-V sintetizados en el apartado 3.2.1.1 (Tabla 3.1). La caracterización consistió en:

- Identificar fases cristalinas, mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un equipo *Siemens D-5000*, con una radiación de Cu-K α . El generador de rayos X es un modelo K 710H de 3000w de potencia, con una tensión de 40 kV y una intensidad de 40 mA. Se ha utilizado el software Match![®] 1.9 para la identificación cualitativa de las fases.
- Identificar compuestos amorfos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR), *equipo Magna-IRTM Spectrometer 550 Nicolet* con lente ICs.
- Obtener la composición química del pigmento bentonita/Ca mediante la técnica de espectrometría de emisión de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda (FRX), equipo *Philips PW1404*.
- Analizar la morfología de los tres pigmentos de intercambio iónico y la composición química de los pigmentos HT-V y Si/Ca mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de alta resolución, con el equipo *FE-SEM*, modelo *JEOL JSM 6500F*, con filamento de emisión de campo tipo Schottkey, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados, con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX) y cámara de infrarrojos. Presenta una resolución teórica de 1,5 nm (15Kv), 5nm (1Kv). Se utilizó el software INCA de *Oxford Instruments* para el tratamiento de datos.

Paralelamente, y a efectos comparativos, se caracterizó el compuesto HT de Mg y Al (conocida comercialmente como Sorbacid[®]), y una bentonita de Wyoming (precursora de la bentonita sintetizada), con algunas de las técnicas citadas anteriormente.

3.2.3 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Los pigmentos de intercambio iónico son conocidos por su capacidad para intercambiar iones que forman parte de su estructura (externa y/o interna) con aquellos que se encuentran en el medio expuesto. Es importante conocer las propiedades de intercambio detalladamente, con objeto de realizar su cuantificación, dilucidar su efecto en las propiedades anticorrosivas y obtener información sobre su mecanismo de protección.

El Potencial Zeta (PZ) de cada pigmento se determinó mediante un equipo *ZSizer-Nano* de la marca *Malvern*, utilizando una solución diluida de KCl 0,01M. La distribución de carga superficial e interna que poseen las partículas en suspensión puede ser determinada mediante esta técnica. Además, se realizó un estudio de esta propiedad en un rango de pH=1-11, utilizando 0,4M de NaOH como base y 0,5M de HCl como ácido.

Una forma de conocer dicha capacidad de intercambio ha sido estudiar los iones presentes en el extracto acuoso de los pigmentos. Se denomina extracto acuoso a la fase líquida que se obtiene del filtrado tras poner en contacto una cierta cantidad de pigmento en polvo con un electrolito en solución acuosa. Dicho extracto posee un pH natural que es función del pH inicial del electrolito y de la capacidad tampón del pigmento sólido.

Para este estudio se han utilizado electrolitos con diferente agresividad y a diferente pH. Para ello se prepararon suspensiones por triplicado de 10 g/l de pigmento en agua destilada, NaCl 0,5M y Na₂SO₄ 0,5M respectivamente, utilizando para cada electrolito tres valores de pH diferentes (pH 4,6, pH natural del electrolito y pH 10). Dichas suspensiones se mantuvieron en agitación constante durante 24 h y posteriormente se separó el extracto acuoso del sólido mediante centrifugación (4000 rpm, 5 minutos) y posterior filtración a vacío, utilizando filtros de 2-5 µm.

La concentración de los cationes Ca, Zn y Cr del extracto acuoso se analizó mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (AAS) (*Equipo VARIAN, modelo FS-220*), mientras que el vanadio se determinó por Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) (*Equipo Perkin Elmer, modelo ELAN 6000*).

Además de ensayar el extracto acuoso, también se ha realizado un estudio del pigmento sólido, una vez filtrado, tras haber estado en contacto con cada electrolito.

Fueron estudiados mediante FTIR y XRD los posibles cambios generados en la estructura tras el intercambio. También se estudió la pérdida de peso utilizando las técnicas de análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG) en una termobalanza simultáneamente, con un equipo *DTA/TG Setaram, modelo Setsys Evolution 1750*, utilizando crisoles de alúmina de 100 µl con 25 mg de pigmento, en una atmósfera de He y a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

3.2.4 PROPIEDADES INHIBIDORAS.

Utilizar el extracto acuoso como electrolito en contacto con el metal desnudo, permite obtener información muy valiosa sobre el mecanismo de actuación del pigmento. Esta información facilitará el análisis de resultados una vez que el pigmento se encuentre formando parte del recubrimiento orgánico en un sistema de pintura, donde la presencia de otros componentes como aglutinantes, cargas, etc., incrementará el número de variables dificultando el estudio del mecanismo de actuación.

3.2.4.1 INHIBICIÓN DE LOS IONES VANADATO Y CALCIO.

Una de las premisas planteadas en el posible mecanismo de actuación de los pigmentos de intercambio iónico estriba en el poder inhibidor que poseen los iones liberados (cationes Ca^{2+} y aniones vanadato) tras el contacto con agentes agresivos. Para estudiar el efecto inhibidor de estos iones, se realizaron curvas de polarización catódica sobre sustrato de aluminio en soluciones aireadas de NaCl 0,5M y Na_2SO_4 0,5M, donde se adicionaron diferentes concentraciones (10mM, 100mM y 328mM) de NaVO_3 y CaCl_2 , para poder estudiar el efecto que ejerce la concentración de cada ión en solución.

Las curvas de polarización se realizaron por triplicado en una celda plana, sellada con un anillo de teflón, utilizando un sistema de tres electrodos: un electrodo saturado de calomelanos (SCE) como electrodo de referencia, una malla de platino como contraelectrodo y aluminio como electrodo de trabajo (área de ensayo de 1 cm²). Todas las medidas se realizaron tras 30 minutos de estabilización del potencial de circuito abierto (OCP) con un equipo *Gamry Reference 600_{TM}*, utilizando el software Corrware[®] para la adquisición de los datos. El rango de potencial barrido fue establecido desde + 0,03 V hasta - 1,50 V con respecto al OCP y con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Previamente al ensayo, la superficie metálica fue desbastada con papel de lija de CSi (800), lubricando con etanol para evitar el calentamiento excesivo de la muestra. De

esta forma, se consigue eliminar la posible presencia de la capa de óxido de aluminio obteniendo una superficie similar en todos los ensayos, y además se evitan posibles heterogeneidades superficiales debidas al proceso de laminación del metal. Esta sistemática en la preparación de muestras fue llevada a cabo en todos los ensayos donde se realizaron curvas de polarización.

3.2.4.2 INHIBICIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO DE LOS PIGMENTOS.

Una vez estudiado previamente el poder inhibidor de los iones Ca^{2+} y VO_3^- en el apartado anterior, se comprobó el efecto inhibidor del extracto acuoso de los pigmentos de intercambio iónico (HT-V, Si/Ca y bentonita/Ca).

Para ello, se realizaron curvas de polarización catódica y anódica por triplicado sobre aluminio para conocer el tipo de inhibición que presentan estos pigmentos, utilizando en ambos casos como electrolitos los extractos acuosos obtenidos en las suspensiones de 10 g/l de pigmento en NaCl 0,5 M y Na_2SO_4 0,5M respectivamente.

Las curvas de polarización catódica se realizaron utilizando las mismas condiciones experimentales del apartado 3.2.4.1, con dos tiempos diferentes de exposición: 30 minutos y 1 día, tratando de estimar la posible influencia temporal en cuanto a la protección del metal en presencia del extracto acuoso del pigmento.

Las curvas de polarización anódica se llevaron a cabo en una celda vertical, aplicando -0,03 V respecto al OCP, con el punto de retorno en 1 mA/cm^2 , finalizando a -0,1 V frente al OCP y con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La superficie de trabajo expuesta fue de 1 cm^2 para un volumen de extracto acuoso de 15 ml. El sistema electroquímico fue completado con una malla de platino como contraelectrodo y un SCE como electrodo de referencia. El equipo utilizado fue Autolab EcoChemie compuesto por un potenciostato/galvanostato PGSTAT30.

Los parámetros experimentales que se pueden obtener son el potencial de corrosión, el potencial de picadura, el potencial de repasivación, la densidad de corriente límite, y el % de inhibición, determinado mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ inhibición} = \left(\frac{i_0 - i_i}{i_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde i_0 , es la intensidad de corrosión en ausencia del extracto acuoso del pigmento e i_i , es la intensidad de corrosión en presencia del extracto acuoso del pigmento inhibidor.

Se realizó un estudio complementario mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), sobre muestras de aluminio de 1 cm^2 de área, expuestas durante 6 horas al extracto acuoso de cada pigmento. Se empleó el equipo *VG ESCALAB* modelo 200 R, usando una radiación de $\text{MgK}\alpha = 1254,6\text{ eV}$, y una fuente de rayos X de 120 W. La cámara fue mantenida a una presión inferior a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar durante la medida mientras que la energía cinética de los fotoelectrones fue medida con un analizador de electrones hemisférico en el modo de paso constante de energía. Además, las energías de ligadura fueron calibradas con el pico del C 1s a 284,9 eV. Por otro lado, tanto los espectros generales como los de alta resolución para cada elemento se obtuvieron con el software *XPS Peak*, con el que se realizó el tratamiento de los datos, obteniéndose el porcentaje atómico a partir de las intensidades experimentales normalizadas. Por último, se usaron funciones Gaussianas-Lorenzianas simétricas para el ajuste de los componentes.

3.2.4.3 INHIBICIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO EN FUNCIÓN DEL pH.

El pH es un parámetro que influye o modifica las propiedades inhibidoras de los iones vanadatos. La explicación parece encontrarse en el cambio de la especiación presente en la solución, variando por tanto el poder inhibidor en función del tipo de coordinación de la especie de vanadio. Se han obtenido curvas de polarización catódica (iguales parámetros de barrido que en el apartado 3.2.4.2) a tres valores diferentes de pH: 3,5, pH natural de la solución y 10. El electrolito empleado ha sido el extracto acuoso del pigmento HT-V en la solución de NaCl 0,05M y el aluminio desnudo como metal de trabajo.

3.3 PINTURAS ANTICORROSIVAS FORMULADAS CON PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

En el apartado anterior se han considerado las propiedades de intercambio iónico así como las propiedades inhibidoras de la corrosión que presentan los pigmentos de intercambio iónico en soluciones acuosas. En este apartado se pretende considerar el comportamiento que presentan dichos pigmentos en un sistema real de pintura, una vez que se encuentran incluidos en un recubrimiento orgánico o formando parte de un sistema de pintura. La presencia de otros componentes en la formulación del

recubrimiento de pintura puede dificultar el estudio del mecanismo de actuación del pigmento. Sin embargo, la información aportada por estos estudios será importante para conocer su funcionamiento como pigmento anticorrosivo en un sistema real metal/pintura, al mismo tiempo que se obtiene información sobre los ambientes agresivos más adecuados para su aplicación.

3.3.1 PREPARACIÓN DE LAS PINTURAS.

Se evaluó el comportamiento anticorrosivo de los 7 pigmentos HT-V sintetizados (Tabla 3.1) mediante técnicas electroquímicas. Para ello se realizó la preparación y formulación en el laboratorio de recubrimientos orgánicos “modelo” con cada uno de los pigmentos.

El pigmento HT-V que presentó mejor comportamiento anticorrosivo, HTV-Zn (HCl), se seleccionó junto a los otros dos pigmentos de intercambio iónico (Si/Ca y bentonita/Ca) para preparar las diferentes imprimaciones de pintura. Éstas fueron formuladas a partir de la siguiente formulación estándar (INTA 164201).

Además del pigmento anticorrosivo, se añadió TiO_2 y CaCO_3 en diferentes proporciones a modo de cargas en la formulación del recubrimiento orgánico.

La formulación y la fabricación de las pinturas fue realizada por la firma **Pinturas Díez S.A.**, modificando las concentraciones en peso de cada pigmento, manteniendo fija la concentración de pigmento en volumen y utilizando una resina alcídica como vehículo. Además de los recubrimientos formulados con los pigmentos de intercambio iónico ya mencionados, se utilizaron como referencia una imprimación sin ningún tipo de pigmento anticorrosivo (control) y una imprimación formulada con ZnCrO_4 (referencia) como pigmento inhibidor, el cual posee muy buen comportamiento anticorrosivo [24].

Además de las propiedades anticorrosivas suministradas por el pigmento en la pintura de imprimación, otros factores pueden afectar de forma importante al comportamiento del sistema metal/recubrimiento. Este es el caso del efecto barrera adicional proporcionado por la aplicación de una capa de acabado, o bien la mayor adherencia del recubrimiento de pintura al sustrato metálico mediante una buena preparación superficial del sustrato metálico. Aunque estos factores no serán estudiados en este trabajo para centrarse en el efecto del pigmento anticorrosivo, es importante tenerlos en cuenta en un sistema metal/recubrimiento destinado a una aplicación real.

3.3.1.1 RECUBRIMIENTOS MODELO FORMULADOS CON EL PIGMENTO HT-V.

Se estudiaron todos los pigmentos HT-V (Tabla 3.1) con el objetivo de seleccionar aquel pigmento HT-V que proporcionase una mayor protección al sustrato metálico.

Se utilizó aluminio Al 2024-T3 como muestra de trabajo de $(2,5 \times 2,5)$ cm² de área. Además, las muestras se desengrasaron previamente a 65 °C durante 2 minutos en una solución de 48,0 g de Na₂CO₃ y 32,4 g de Na₂SiO₃ en un litro de agua destilada. Posteriormente fueron lavadas con agua destilada y se decaparon a 55 °C en una solución de 30,0 g SanchemTM y 72,0 mL de HNO₃ en un litro de agua destilada.

El vehículo utilizado en la formulación de la pintura fue resina polivinil butiral (PVB) en un 15% en peso, disuelta en alcohol metílico durante un día. Para la preparación de los diferentes recubrimientos se utilizaron volúmenes de PVB a los que se añadió un 5% en peso de cada uno de los pigmentos sintetizados. Finalmente se mantuvieron durante toda la noche en agitación constante antes de su aplicación. Por último, fueron formulados recubrimientos de PVB a modo de referencia sin pigmento anticorrosivo.

La aplicación sobre el sustrato metálico del recubrimiento orgánico con el inhibidor, se realizó por medio de una varilla metálica (método “drawdown bar”) antes del transcurso de 24 horas del proceso de desengrasado y decapado. Finalmente los recubrimientos fueron secados al aire durante 24 horas para asegurar un curado completo, antes de ser ensayados.

La evaluación de las muestras se realizó mediante ensayos de inmersión donde el recubrimiento es expuesto a un electrolito agresivo, lo que permite observar la degradación del recubrimiento orgánico con el tiempo de inmersión. Para ello se utilizaron 40 mL de NaCl 0,5M como electrolito en celdas de vidrio con un área de trabajo de exposición final de 13,2 cm², selladas con una junta de teflón. La evaluación de los recubrimientos orgánicos se realizó mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), mediante un equipo *Gamry Reference 600_{TM}*, utilizando como electrodo de referencia un SCE y una barra de grafito como contraelectrodo. Se hicieron barridos de frecuencia desde 100 kHz hasta 1 mHz, aplicando una perturbación sinusoidal de ± 10 mV en el potencial de corrosión del sistema, obteniendo 7 puntos por década. Los espectros de EIS fueron obtenidos a 1h, 3h, 6h, 1 día, 3 días, 6 días, 10

días, 17 días y 27 días de inmersión, y fueron analizados utilizando el software ZViewTM® (Version 3.1c, Scribner Associates, Inc., USA).

3.3.1.2 PINTURAS DE IMPRIMACIÓN.

El estudio del sistema metal-pintura de imprimación, proporciona información del comportamiento anticorrosivo del recubrimiento orgánico en función del pigmento inhibidor que contenga.

En la Tabla 3.2 se muestran las imprimaciones estudiadas:

- Imprimación sin pigmento anticorrosivo o blanco.
- Imprimación de referencia de cromato de zinc.
- Nueve imprimaciones, tres pertenecientes a cada uno de los pigmentos de intercambio iónico considerados (HT-V, Si/Ca y bentonita/Ca), con diferentes porcentajes en peso: 5, 10 y 15%.

En general, todas las pinturas de imprimación que han sido formuladas contienen 17,2% de xileno (disolvente orgánico) y 2,3% de otros aditivos (secantes, antiespumantes, etc.). Tanto el óxido de titanio [144] como el carbonato cálcico, se comportan inercialmente mostrando un efecto anticorrosivo prácticamente inexistente, por ello, fueron utilizados como cargas para ajustar la concentración final del pigmento anticorrosivo en cada sistema de pintura.

La concentración de pigmento en volumen (PVC) es un parámetro calculado experimentalmente a partir del porcentaje en peso utilizado de los componentes sólidos para cada imprimación. Para ello es necesario conocer la densidad (ρ) de los pigmentos de intercambio iónico, la cual fue calculada experimentalmente por el método de Gay-Lussac, de acuerdo a la norma ISO 787-10 [145]. Como se puede observar, permanece prácticamente constante para todas las imprimaciones (Tabla 3.2).

Las mediciones del espesor del recubrimiento, una vez curado, se llevaron a cabo con el equipo Minitector, modelo FN, de la firma Elcometer (Figura 3.2 a)), realizando unas veinte medidas en cada probeta para obtener un espesor medio. Se alcanzaron espesores de recubrimiento de $60 \pm 10 \mu\text{m}$. Posteriormente se protegieron las caras posteriores y los bordes de las probetas con una pintura industrial con muy buenas propiedades anticorrosivas, para evitar el inicio prematuro de corrosión en esas zonas en el transcurso de los ensayos.

Tabla 3.2 – Pinturas de imprimación empleadas. Proporciones en peso de sus componentes y concentración de pigmento en volumen (CPV).

Denominación	Componentes (% en peso)		Concentración de pigmento en volumen (%)
	Pigmento anticorrosivo	Otros	
TiO₂ (25%)	Ninguno	TiO ₂ (25), CaCO ₃ (20)	38,3
ZnCrO₄ (10%)	ZnCrO ₄ (10)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (15)	38,0
Si/Ca (5%)	Si/Ca (5)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (20)	40,9
Si/Ca (10%)	Si/Ca (10)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (15)	42,4
Si/Ca (15%)	Si/Ca (15)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (10)	43,7
HT-V (5%)	HT-V (5)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (20)	39,4
HT-V (10%)	HT-V (10)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (15)	39,3
HT-V (15%)	HT-V (15)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (10)	39,3
Bentonita/Ca (5%)	Bentonita/Ca (5)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (20)	39,7
Bentonita/Ca (10%)	Bentonita/Ca (10)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (15)	39,9
Bentonita/Ca (15%)	Bentonita/Ca (15)	TiO ₂ (20), CaCO ₃ (10)	40,2
	Resina alcídica modificada con aceite de soja y linaza (35,5)		
	Disolvente: Xileno (17,2)		
	Otros (2,3)		

La aplicación de las pinturas sobre muestras de aluminio, de dimensiones 10 x 15 cm y 1 mm de espesor, se realizó mediante proyección aerográfica, después de una limpieza profunda de los sustratos con tricloroetileno.

Se prepararon por un lado series de probetas de aluminio pintadas, así como películas libres de las imprimaciones sobre papel vegetal (no soportadas sobre una superficie metálica) de cada pintura de imprimación, necesarias para la realización de los ensayos de permeabilidad al agua y al oxígeno. Dichas películas libres de pintura se obtuvieron realizando una proyección aerográfica sobre papel vegetal. Para evitar la fractura del recubrimiento orgánico al separar físicamente la película sobre el soporte de papel vegetal (Figura 3.2 b)), se aplicaron mayores espesores de recubrimiento ($100 \pm 10\mu\text{m}$).

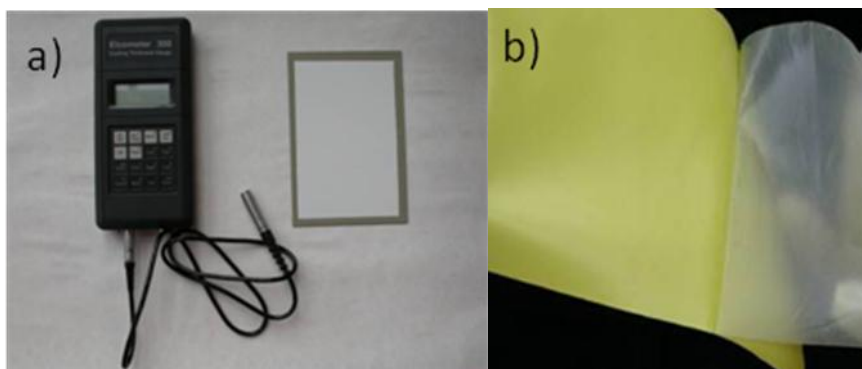


Figura 3.2 – a) Medidor de espesores y probeta de aluminio pintado, y b) obtención de una película libre de pintura.

3.3.2 ENSAYOS SOBRE PELÍCULAS LIBRES DE PINTURA.

Los recubrimientos de pinturas anticorrosivas son responsables de la protección de estructuras metálicas, por lo que es muy importante estudiar la transferencia de agentes corrosivos como moléculas de agua y oxígeno a su través. Por tanto, puesto que no todos los recubrimientos ofrecen la misma resistencia al paso del agua y el oxígeno, el conocimiento de ambos parámetros puede ser de gran utilidad para evaluar los diferentes mecanismos de protección. Las técnicas utilizadas para la determinación de ambos parámetros pasan a ser descritas a continuación.

3.3.2.1 PERMEABILIDAD AL AGUA.

La norma ASTM D1653 describe el método que se ha empleado para determinar la permeabilidad al agua de películas libres de pintura separada del soporte metálico, sin embargo la bibliografía recoge también estudios de permeabilidad al agua mediante ganancia de masa de películas libres aplicada sobre un sustrato metálico [146]. La superficie de película libre aislada ha sido primeramente recortada y situada sobre una copa metálica de área $11,34 \text{ cm}^2$, en la que previamente se han introducido 8 ml agua. Posteriormente se cierra el conjunto con una junta tórica, una junta metálica y una tapa roscada (Figura 3.3 a)). Estas copas se introducen en una cámara climática (Figura 3.3 b)) que es mantenida constante bajo unas condiciones específicas de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura y 50% de humedad relativa. Esto genera que haya una diferencia de humedad en el interior de la copa (próxima al 100%) y en la cámara (50%), con lo que se genera un gradiente de concentración de agua en sentido salida desde el interior de la copa atravesando la película de pintura.

La permeabilidad al agua a través de la película aislada de pintura se obtiene mediante la pérdida de masa del sistema copa metálica/agua/película de pintura, con el paso del tiempo, según indica la Ecuación 3.2:

$$\text{Permeabilidad}_{\text{H}_2\text{O}} = \left[\frac{(\Delta m_1 \times t)}{s} \right] \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde:

Δm_1 : Pérdida de masa diaria (mg/día).

t: Espesor de la película libre (mm).

s: Área de la película ensayada (cm^2).

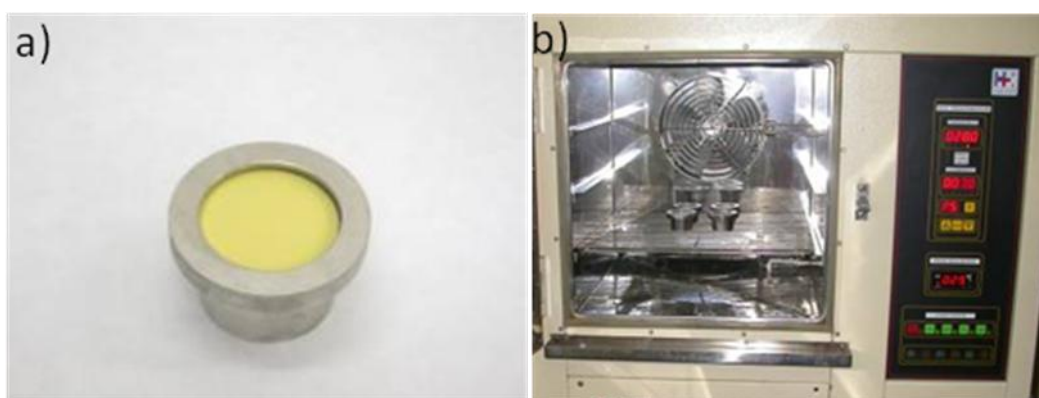


Figura 3.3 - a) Copa de permeabilidad al agua de películas libres de pintura y, b) Cámara climática para el ensayo de permeabilidad al agua con copas en su interior.

3.3.2.2 PERMEABILIDAD AL OXÍGENO.

El método utilizado para obtener la permeabilidad al oxígeno consiste en situar una película libre de pintura entre dos compartimentos de una celda de metacrilato (Figura 3.4), cuyas dimensiones son 2,8 x 6,0 x 6,8 cm. Cada compartimento posee un volumen de 27 cm^3 y entre ellos se sitúa la película de pintura, de $12,56 \text{ cm}^2$ de superficie, sellando con una junta tórica el dispositivo. En uno de los compartimentos de la celda se mantiene una solución saturada de oxígeno, mientras que el otro contiene la solución desoxigenada con nitrógeno al inicio del ensayo. Gracias al gradiente de concentración generado, se fuerza el paso del oxígeno a través de la película de pintura desde el compartimento saturado hacia el desaireado con nitrógeno. Ambos compartimentos mantienen una agitación constante para que el paso de oxígeno de un lado a otro sea únicamente debido a la permeabilidad de la película libre, además de

controlar la temperatura en cada uno de ellos, manteniéndola constante a 25 °C con la ayuda de un baño termostatzado.

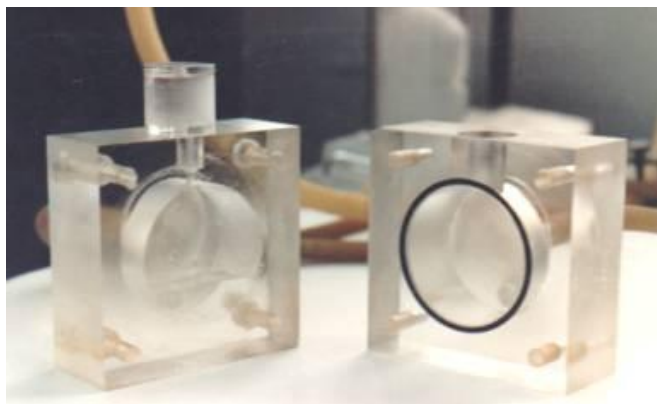


Figura 3.4 - Celda para el ensayo de permeabilidad al O₂ de películas libre de pintura.

La permeabilidad al oxígeno a través de la película libre de pintura se calcula mediante la variación de la concentración de oxígeno en el compartimento desoxigenado en función del tiempo, utilizando un electrodo selectivo de oxígeno y aplicando la Ecuación 3.3 para su cálculo:

$$Permeabilidad_{O_2} = \left[\frac{(\Delta m_2 \times t \times v)}{s} \right] \quad \text{Ecuación 3.3}$$

donde:

Δm_2 : Cantidad de oxígeno permeado por unidad de tiempo (mg O₂/ (día·L)).

t: Espesor de la película libre (mm).

s: Área de la película ensayada (cm²).

v: Volumen de agua en que se disuelve el oxígeno (L).

3.3.3 ENSAYOS DE DURABILIDAD DE LOS RECUBRIMIENTOS DE PINTURA APLICADOS SOBRE SUSTRATOS DE ALUMINIO.

Se han realizado ensayos naturales en campo y acelerados de corrosión en cámaras, para obtener la mayor información posible sobre el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos de pintura. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) ha sido la técnica utilizada para realizar el seguimiento de la degradación de la pintura con el tiempo de exposición en los diferentes ensayos.

Además, se han realizado inspecciones visuales registrando los parámetros de ampollamiento y deslaminación entorno a la incisión.

Se han realizado los siguientes tipos de ensayos:

- A. Ensayo de inmersión en diferentes electrolitos.
- B. Ensayo de exposición natural en diferentes atmósferas.
- C. Ensayo acelerado: Cámara de condensación de humedad, cámara de niebla salina y cámara de SO₂ (Kesternich).

3.3.3.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS). ENSAYOS DE INMERSIÓN EN DIFERENTES ELECTROLITOS.

La electroquímica estudia los procesos de relajación de las reacciones electroquímicas de corrosión, debido al desplazamiento del estado estacionario o de equilibrio tras aplicar una señal eléctrica. En concreto, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica de corriente alterna (AC) utilizada ampliamente para determinar las características dieléctricas y electroquímicas de un sistema metal/recubrimiento, gracias a la capacidad de discriminar entre procesos físicos y electroquímicos que tienen lugar en el electrodo y que son difícil o imposible de resolver mediante técnicas de corriente continua [147].

La ley de Ohm describe el comportamiento de una resistencia ideal y puede ser expresada mediante la relación existente entre el potencial (E), corriente (I) y resistencia (R):

$$E = I \cdot R \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Cuando una AC se aplica a un resistor ideal, la corriente aplicada y el potencial permanecerán en fase y su resistencia será independiente de la frecuencia de la corriente alterna. En EIS se aplica un voltaje de AC entorno a ± 10 mV (o menores) para asegurar que la resistencia de las reacciones electroquímicas muestre una respuesta pseudo-lineal, y además para minimizar la perturbación del sistema electroquímico. Por lo tanto el potencial dependiente de la frecuencia ($E_{(t)}$) se expresa como:

$$E_{(t)} = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Ecuación 3.5}$$

donde E_0 es la amplitud del voltaje, ω es la frecuencia angular y t el tiempo.

Pero no todos los componentes de un sistema siguen la ley de Ohm, como es el caso de un capacitor, donde su carga (Q) viene expresada por:

$$Q = C \cdot E = I \cdot t \quad \text{Ecuación 3.6}$$

siendo C la capacitancia. Despejando I y aplicando diferenciales en la Ecuación 3.6, se obtiene la expresión:

$$I = C \cdot (dE/dt) \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Derivando la Ecuación 3.7 con respecto del tiempo se obtiene:

$$I_{(t)} = \omega \cdot C \cdot E_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \text{Ecuación 3.8}$$

La función coseno en la ecuación 3.8, indica que el flujo de corriente de un condensador bajo AC se encuentra fuera de fase con respecto a la señal de excitación. Por ello la siguiente expresión indica la respuesta en corriente para un sistema con condensadores y resistencias:

$$I_{(t)} = I_0 \cdot \sin(\omega t - \theta) \quad \text{Ecuación 3.9}$$

donde I_0 es la amplitud de la corriente y θ es el desplazamiento de fase con respecto a la señal de excitación.

La expresión de la impedancia (Z) utilizando la ley de Ohm y expresándola en función de magnitud (Z_0) y θ sería:

$$Z = \left[\frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} \right] = \left[\frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \theta)} \right] = Z_0 \left[\frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \theta)} \right] \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Se puede observar que tanto el potencial como la corriente son dependientes de la frecuencia, y además son ondas sinusoidales, lo que indica que la impedancia es un número complejo que depende de una parte real y otra imaginaria. La función compleja que determina la impedancia a una frecuencia dada ($Z_{(\omega)}$) sería:

$$Z_{(\omega)} = Z_0 e^{(j\theta)} = Z_0 (\cos \theta + j \sin \theta) \quad \text{Ecuación 3.11}$$

donde $j = \sqrt{-1}$. Según esta expresión la impedancia medida a cada frecuencia puede ser separada en su parte real ($Z_0 \cos \theta$) y su parte imaginaria ($Z_0 j \sin \theta$), obteniendo los diagramas tipo Nyquist cuando ambas son representadas en los ejes x e y respectivamente.

Conociendo que la impedancia de un capacitor varía con la frecuencia,

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

un condensador puro (un recubrimiento orgánico que no deje pasar la corriente) presentaría una línea prácticamente vertical en el diagrama de Nyquist, indicando la presencia en casi un 100% de la componente imaginaria frente a la real. Sin embargo un resistor ideal sólo presentará componente real y el valor de su impedancia será independiente de la frecuencia.

Finalmente, los diagramas tipo Bode se obtienen al representar el módulo de la impedancia o el ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia (ν) respectivamente, obteniendo ν de la expresión:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Un buen recubrimiento orgánico se suele comportar como un capacitor al inicio de su servicio, pero con el tiempo sufre un proceso de degradación cuando se encuentra expuesto a un electrolito o en ambientes con agentes agresivos. La penetración de estos agentes agresivos a través del recubrimiento hasta llegar a la interfase metal-pintura favorece el inicio de la corrosión metálica.

EIS es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para estudiar el comportamiento de recubrimientos orgánicos inmersos, obteniendo experimentalmente diferentes diagramas que proporcionan información complementaria, siendo enumerados a continuación:

1. Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria de la impedancia (Z'') frente a la parte real (Z').
2. Diagrama de Bode del módulo de la impedancia, donde se representa el módulo de la impedancia en forma logarítmica ($\log(|Z'|)$) frente a la frecuencia en forma logarítmica ($\log \nu$).

3. Diagrama de Bode del ángulo de fase, donde se representa el ángulo de fase (θ) frente a la frecuencia en forma logarítmica ($\log(v)$).

Cuando la superficie de un metal pintado entra en contacto con un medio agresivo, tanto el recubrimiento como el sustrato sufren cambios químicos y físicos. Estas posibles respuestas del sistema se interpretan basándose en modelos de circuitos equivalentes, como el representado en la Figura 3.5.

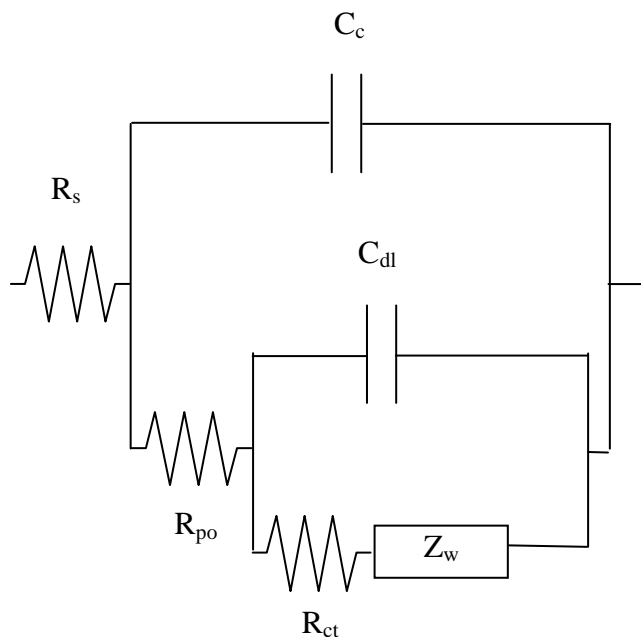


Figura 3.5 - Circuito equivalente utilizado para interpretar y ajustar los diagramas de impedancia de recubrimientos orgánicos sobre superficies metálicas, en contacto con soluciones acuosas.

Cada uno de los parámetros del circuito están descritos a continuación:

R_s es la resistencia del electrolito.

R_{po} es la resistencia de poros, también conocida como resistencia iónica del recubrimiento orgánico protector.

C_c es la capacidad del recubrimiento.

R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga del proceso corrosivo.

C_{dl} es la capacidad de la doble capa en dicha interfase.

Z_w es la impedancia asociada a la transferencia de masa por difusión.

Los valores de R_{po} y C_c , así como su evolución con el tiempo, suministran información acerca de las características del sistema protector y su mantenimiento o deterioro, mientras que los parámetros R_{ct} y C_{dl} , lo hacen sobre el proceso de corrosión,

ya sea en la base de los poros del recubrimiento o en toda la superficie metálica, si la permeabilidad del recubrimiento permite la difusión del agua a su través [148-150].

De acuerdo con este circuito equivalente, el arco que aparece en el diagrama de Nyquist a altas frecuencias (ν_1) (Figura 3.6), está relacionado con el recubrimiento de pintura, mientras que el arco obtenido a medias-bajas frecuencias (ν_2), está relacionado con la capacidad de la doble capa y la transferencia de carga en la base de los poros de la pintura y/o con los procesos de transporte que ocurren dentro de los poros. Estos últimos suelen aparecer fundamentalmente a bajas frecuencias (ν_3).

La presencia de semicírculos bien definidos y separados en este tipo de diagramas se debe a que los tiempos de relajación o constantes de tiempo ($\tau_n = R_n \cdot C_n$), característicos de las propiedades intrínsecas del recubrimiento, de la reacción de corrosión y de los procesos de difusión, difieran en al menos 2 órdenes de magnitud [149]. Experimentalmente se podrá comprobar que estos diagramas presentan formas más complejas y solapamiento entre tiempos de relajación de cada proceso, en mayor medida según aumenta la degradación del recubrimiento. Así, este tipo de diagramas de Nyquist suelen obtenerse cuando el recubrimiento de pintura está degradado, como ocurre a tiempos largos de exposición en un electrolito o en una atmósfera agresiva.

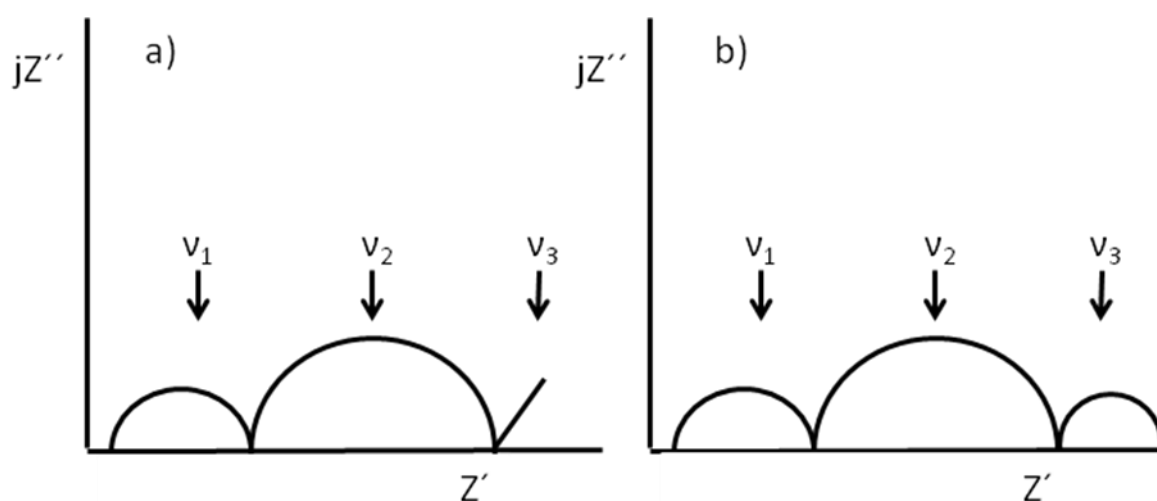


Figura 3.6 – Diagramas de Nyquist correspondientes a un sistema metal-recubrimiento, con tres constantes de tiempo bien diferenciadas, correspondientes al recubrimiento (ν_1), la reacción de corrosión (ν_2) y procesos de difusión respectivamente (ν_3).

La Figura 3.7 muestra la evolución que suelen presentar estos diagramas a medida que avanza el tiempo de contacto con el medio acuoso, y el circuito equivalente

utilizado para su interpretación. Así, la Figura 3.7 a) muestra aquellos diagramas donde únicamente se puede observar una constante de tiempo, ya sea con un comportamiento capacitivo (paralelo al eje “y”), o con un semicírculo sin definir o completamente definido; mientras que en la Figura 3.7 b) sí se diferencian dos constantes de tiempo. Estos diagramas dan información de la degradación experimentada tanto por los recubrimientos orgánicos como por el metal en función del tiempo de exposición, debido a la variación producida en el diámetro de los semicírculos obtenidos y en la capacidad calculada a través del valor de frecuencia máxima.

El diámetro del semicírculo está directamente relacionado con el valor de resistencia, y la disminución o incremento del mismo indica cuantitativamente la variación de la resistencia, facilitando la interpretación visual de estos diagramas. Sin embargo, es interesante analizar los diagramas de Nyquist en conjunto con los de diagramas de Bode.

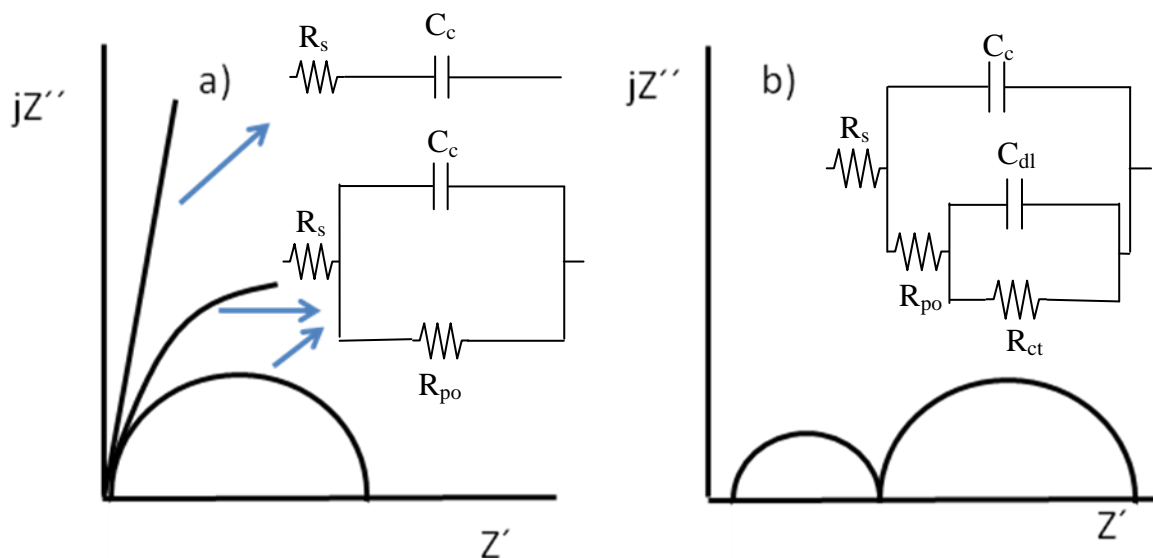


Figura 3.7 - Representación esquemática de la evolución de los diagramas de impedancia del sistema metal-recubrimiento junto con el circuito equivalente correspondiente, utilizado para interpretar los datos de impedancia según se va degradando el sistema: a) una constante de tiempo (normalmente asociada a una baja degradación), y b) dos constantes de tiempo (normalmente asociada a una mayor degradación).

Los diagramas de Bode son complementarios a los de Nyquist, donde se muestra la variación del $\log(|Z'|)$ y θ frente al $\log(\nu)$, respectivamente. La Figura 3.8 muestra la simulación de estos diagramas, donde además de obtener información sobre los valores de las capacidades, de las resistencias y el número de constantes de tiempo, también

permiten conocer el valor de la impedancia total a bajas frecuencias y de los valores del ángulo de fase, según se irá comprobando en este trabajo.

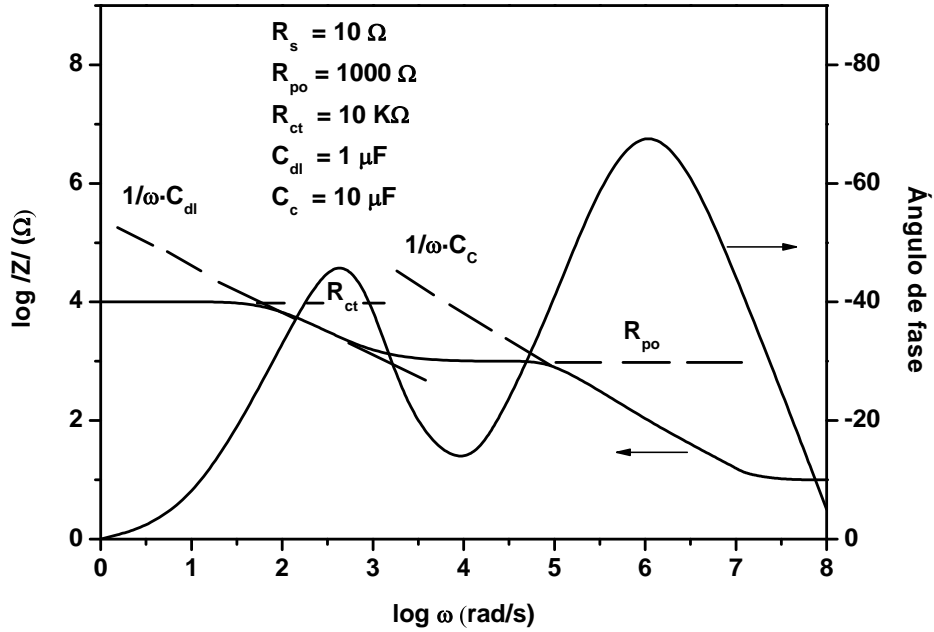


Figura 3.8 – Diagramas de Bode simulados que muestran la variación del $\log(|Z|)$ y θ frente al $\log(\omega)$ para un sistema metal/recubrimiento orgánico, donde se indica la información que se puede obtener de ellos [151].

El ajuste de estos diagramas de impedancia con los circuitos equivalentes se ve afectado por la rugosidad superficial de los electrodos y por las irregularidades de la interfase, entre otras variables. Para mejorar la calidad del ajuste del circuito equivalente, los valores de capacidad del circuito equivalente de la Figura 3.5 se sustituyen por elementos de fase constante (CPE). La impedancia en función del CPE se define como:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-\alpha} \quad \text{Ecuación 3.14}$$

donde Y_0 es una constante independiente de la frecuencia que define al CPE, $j^2 = (-1)$, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, f es la frecuencia en Hz, y la constante adimensional α que varía entre $-1 \leq \alpha \leq 1$, que está relacionada con el ancho de distribución del tiempo de relajación [152, 153]. Un capacitor ideal posee un valor de $\alpha = 1$, un resistor ideal adquiere un valor de $\alpha = 0$, mientras que para una inductancia el valor de $\alpha = -1$. Experimentalmente se ha comprobado que el valor de α puede ser considerado como una medida de la rugosidad superficial, ya que α se incrementa con

un aumento de esta, y una misma rugosidad en diferentes materiales dan el mismo valor de α , siendo este independiente del material [154, 155].

Estudios recogidos en la bibliografía han comprobado que para electrodos sólidos la constante adimensional α varía entre $1 < \alpha < 0,8$. Aunque la simplificación de suponer que la capacidad $\approx Y_0^{-1}$ para estos valores de α es muy discutida en la bibliografía [156], la variación del CPE puede indicar la evolución de la capacidad a lo largo del tiempo de inmersión. Para evitar estos problemas y para darle un mayor sentido físico a los valores obtenidos de CPE, estos se han transformado a valores de capacidades aparentes (C), utilizando la siguiente expresión [157]:

$$C = Y_0^{1/\alpha} R_{po}^{(1-\alpha)/\alpha} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

Todos los sistemas de pintura de imprimación fueron sometidos a ensayos de inmersión en electrolitos con diferente agresividad. Se han utilizado como electrolitos soluciones de NaCl 0,1M y Na₂SO₄ 0,1M. Se han realizado medidas a diferentes tiempos: 1h, 4h, 1 día, 2días, 7 días, 14 días y 21 días.

Para ello se añadieron 15 mL de electrolito en celdas de vidrio de 9,62 cm² de área de exposición, sellando la muestra de aluminio que actúa como electrodo de trabajo con una junta de teflón. El sistema electroquímico fue completado con un contraelectrodo de acero inoxidable y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las medidas se realizaron mediante un equipo Autolab EcoChemie compuesto por un potenciostato/galvanostato PGSTAT30, con módulo para medidas de impedancia FRA2[®]. Se hicieron barridos de frecuencia desde 100 kHz hasta 1 mHz, aplicando una perturbación sinusoidal de ± 5 mV en el potencial de corrosión del sistema, adquiriendo cinco puntos por década. Los datos de impedancia obtenidos fueron analizados utilizando el software de impedancia ZView_{TM}[®] (Version 3.1c, Scribner Associates, Inc., USA).

3.3.3.2 ENSAYOS DE EXPOSICIÓN NATURAL EN ATMÓSFERAS DE DISTINTA AGRESIVIDAD.

La evaluación del comportamiento de los recubrimientos de pintura en diferentes atmósferas con distinto grado de agresividad, informa de la interacción que el pigmento de intercambio iónico presenta con el medio atmosférico. Se han realizado ensayos de exposición atmosférica considerando dos tipos de atmósferas (Tabla 3.3): una atmósfera

urbana (Madrid) con grado de corrosividad C2-C3 y una atmósfera ligeramente industrial (Avilés) con grado de corrosividad C4, de acuerdo con la norma ISO 9223 [158]. Las muestras se ubicaron en bastidores como se muestra la Figura 3.9.

Se expusieron en cada atmósfera un total de cuatro muestras de cada sistema metal/recubrimiento, de las que tres de ellas presentaban una incisión en la película de pintura hasta alcanzar al aluminio base para estudiar el fenómeno de deslaminación del recubrimiento desde la zona de corte. Se realizaron retiradas de probetas tras un año y tres años de exposición.

Tabla 3.3 – Ensayos naturales. Características ambientales de las dos estaciones de ensayo.

	Avilés	Madrid
Tiempo de humectación (fracción anual)	0,603	0,155
Velocidad de depósito de cloruros ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	66,6	0,9
Velocidad de depósito de SO_2 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	40,0	36,6
Categoría de corrosividad [158]	C4	C2-C3



Figura 3.9 - Muestras de los distintos sistemas de pinturas expuestas a la atmósfera de Madrid.

Además del ensayo de corrosión natural, donde es preciso un largo periodo de tiempo para obtener resultados definitivos, se han realizado ensayos de corrosión acelerada en el laboratorio. Tanto en los ensayos naturales como acelerados se realizaron medidas de EIS en Na_2SO_4 0,1M a diferentes tiempos de exposición

(coincidiendo con la retirada de cada muestra de ensayo), para obtener mayor información acerca del estado del recubrimiento de pintura. Las condiciones experimentales de los ensayos de EIS fueron las mismas que las indicadas en el apartado anterior.

3.3.3.3 ENSAYO ACELERADO: CÁMARA DE CONDENSACIÓN DE HUMEDAD.

La solubilidad de los pigmentos que contiene una pintura es un factor muy importante en la formulación de la misma. Así, un pigmento con excesiva solubilidad puede llegar a provocar ampollamiento osmótico, pérdida de adherencia y finalmente pérdida de propiedades protectoras.

En el ensayo de condensación permanente de humedad (Figura 3.10) se estudia esta problemática, donde se somete al sistema metal/pintura a una humedad relativa del 100% y a una temperatura de 40 °C, de acuerdo a la norma ISO 6270-1 [159]. Las imprimaciones están sometidas a una condensación permanente de humedad, donde se fuerza y se acelera la entrada de agua desde el exterior hacia la intercara metal/recubrimiento, provocando así los posibles procesos de ampollamiento osmótico y corrosión subpelicular del substrato metálico.



Figura 3.10 - Muestras de los distintos sistemas de pintura expuestas en la cámara de humedad.

En todos los ensayos acelerados se utilizaron tres muestras de cada sistema metal/pintura, de las que dos de ellas presentaban una incisión en la película de pintura hasta el aluminio base para poder estudiar el fenómeno de deslaminación. Se realizaron

retiradas a diferentes tiempos de exposición en función del grado de deterioro de la imprimación.

3.3.3.4 ENSAYO ACELERADO: CÁMARA DE NIEBLA SALINA.

El ensayo de niebla salina se utiliza para simular una atmósfera marina, asociada a la presencia de aniones cloruro. La norma ISO 9227 detalla las condiciones experimentales [160].

Las muestras se introducen en una cámara (Figura 3.11) cuya temperatura interior es de 35°C, donde se pulveriza una niebla constituida por una solución de cloruro sódico al 5% en peso. La disposición de las muestras se realiza en bastidores con un ángulo de inclinación de 15-30°C. La presencia de iones cloruro en alta concentración, como tiene lugar en atmósferas marinas severas, puede ser muy perjudicial para metales pasivables que son susceptibles de sufrir corrosión localizada por picadura como es el caso del aluminio.



Figura 3.11 - Cámara de niebla salina con las muestras de distintos sistemas de pintura ubicadas en su interior.

3.3.3.5 ENSAYO ACELERADO: CÁMARA DE SO₂ (KESTERNICH).

El SO₂ presente en atmósferas puede dar lugar a la formación en solución (humedad condensada sobre la superficie pintada) de sulfatos (SO₄²⁻) y por tanto ácido sulfúrico, lo que aumenta la agresividad del ambiente y provoca el deterioro del recubrimiento de pintura, facilitando la corrosión metálica. El ensayo Kesternich pretende simular una atmósfera industrial donde las concentraciones de SO₂ suelen ser elevadas comparadas con una atmósfera rural, urbana o marina. La norma ISO 3231 [161] describe este ensayo acelerado, el cual consiste en una cámara de condensación de

humedad (Figura 3.12) en la que se adiciona un volumen de 0,2 L de SO_2 , consiguiendo una buena aproximación a las atmósferas naturales sulfurosas (atmósferas industriales).



Figura 3.12 - Ensayo Kesternich donde se observa la cámara utilizada y el sistema de inyección de gas.

Este ensayo consta de un ciclo de 24 horas dividido en dos etapas. En una primera etapa se mantienen las muestras en el interior de la cámara durante 8 horas a una temperatura de 40 °C y una humedad relativa del 100%. La segunda etapa es de 16 horas (después de evacuar el gas de SO_2) en la cual se abre la puerta de la cámara, se detiene la calefacción y las piezas quedan expuestas al aire a temperatura ambiente.

4.- RESULTADOS

4.1 METAL BASE: ALUMINIO.

Para la realización de este estudio se utilizó aluminio comercial de baja pureza. Se determinó su composición química utilizando un espectrómetro de descarga luminiscente (GD-OES). La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos, donde se observa que las mayores impurezas presentes en el aluminio son Fe, en un orden del 0,3%, seguido de Si y Ti, del orden de 0,13%. Teniendo en cuenta estos valores junto con el resto de elementos analizados, el aluminio comercial corresponde a un aluminio no aleado 1050 de pureza 99,5% (Al 1050 ó Al 99,5%) según la clasificación internacional [162], el cual ha sido obtenido por laminación, con un espesor final de 1 mm.

Tabla 4.1 - Composición química (% m/m) del aluminio utilizado.

Elemento	% \pm Error
Si	0,13 \pm 0,02
Fe	0,30 \pm 0,02
Cu	< 0,005
Mn	< 0,010
Mg	< 0,005
Cr	< 0,005
Zn	0,033 \pm 0,002
Ti	0,13 \pm 0,001
Al base	99,5

Se realizó la caracterización metalográfica para conocer las características del sustrato metálico. La Figura 4.1 a) muestra la imagen obtenida al microscopio óptico del corte transversal (se omite la imagen longitudinal ya que presenta una gran similitud), tras haber sufrido un ataque químico para revelar mejor la estructura. Se observa claramente una matriz de aluminio con precipitados de segunda fase de diferentes elementos. Las fases presentes son posiblemente las formadas por FeAl_3 y $\text{Fe}_3\text{SiAl}_{12}$ [163], y se encuentran alineados preferencialmente en la dirección de laminación. Para la identificación de estas fases se estudió la muestra mediante SEM, donde se observan claramente dos tipos de partículas de diferente tamaño, como muestra la Figura 4.1 b). Mediante EDAX se identificó que las pequeñas partículas esféricas corresponden a Si, mientras las partículas más grandes y de formas irregulares corresponden a compuestos intermetálicos de hierro, aluminio y silicio.

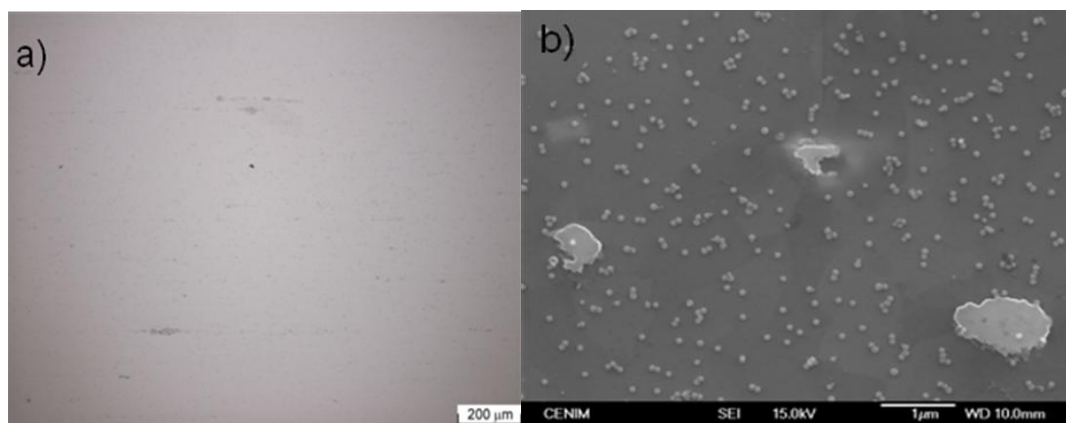


Figura 4.1 – a) Micrografía óptica del corte transversal de aluminio 99.5%, y b) Imagen de SEM donde se muestran los tipos de impurezas que presenta la matriz de aluminio: partículas esféricas de silicio y compuestos intermetálicos $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ de mayor tamaño y forma irregular.

El alto porcentaje de Fe como impureza se ha visto reflejado en los resultados de los diferentes ensayos de exposición natural y acelerados. La extraña aparición de manchas de coloración pardo-marrón (típicas de óxido de hierro) en la superficie de los recubrimientos de pintura aplicados sobre el aluminio base tras su exposición en los diferentes ambientes, ha planteado una incógnita sobre si la procedencia del Fe era por una posible contaminación de la pintura o era procedente del aluminio base utilizado.

Para conocer la naturaleza de estas manchas se realizaron ensayos mediante XPS sobre la superficie de metal desnudo y metal pintado, en distintas zonas. En la Figura 4.2 a) se observa la presencia de óxido de hierro en la superficie del aluminio desnudo tras 1 año de exposición en la atmósfera de Madrid. La Figura 4.2 b) muestra la presencia de una mancha pardo-marrón sobre la superficie de una pintura pigmentada con Si/Ca, tras 564h de exposición en cámara de niebla salina. El estudio reflejado en la Tabla 4.2 muestra la presencia de Fe (concretamente en estado de oxidación Fe^{3+}) en la zona con mancha, y la ausencia de Fe en la zona sin mancha. Estos resultados confirman que el óxido de hierro en la superficie de pintura se debe a la impureza de Fe en el metal base.

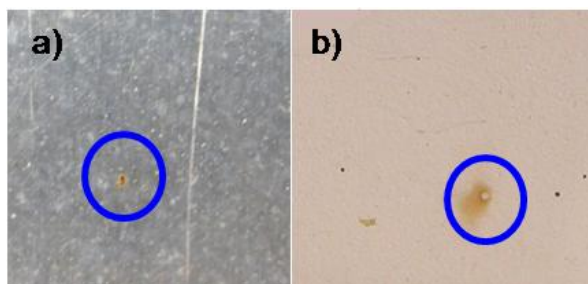


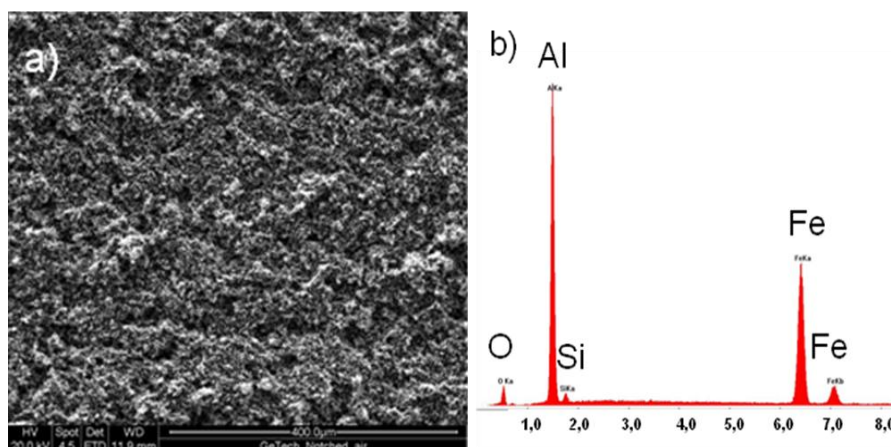
Figura 4.2 - a) Aluminio desnudo tras 1 año de exposición en la atmósfera de Madrid, y b) aluminio pintado con un recubrimiento pigmentado con Si/Ca, tras 564h de exposición en cámara de niebla salina.

Tabla 4.2 - Composición superficial mediante XPS de una zona con mancha y otra sin mancha (Figura 4.2 b)).

	Porcentaje atómico (%)							
Zona:	O	C	N	Cl	Na	Si	Al	Fe
Sin Mancha	29,2	57,7	5,0	0,8	2,3	3,0	2,0	0,0
Con Mancha	31,3	58,6	3,2	0,6	2,9	1,6	1,0	0,8

Con relación a los compuestos intermetálicos observados, se realizaron distintos estudios durante la estancia predoctoral en “The Ohio State University”, Columbus (Ohio, U.S.A.), mediante a) SEM/EDAX, b) Microcelda Electroquímica, y c) Microscopio de Fuerza Atómica Kelvin Probe (AFMKP):

- a) Se analizaron mediante SEM y EDAX muestras de aluminio tras ser atacadas químicamente de forma generalizada durante 2 horas en un medio agresivo de HCl al 37% de pureza. El objetivo fue realizar un ataque agresivo para estudiar si se produce una disolución selectiva de la matriz y de las impurezas que actúan como intermetálicos, y ver si se produce una precipitación de las mismas.

**Figura 4.3** – a) Imagen obtenida por SEM donde se muestra el aspecto de la superficie de aluminio, y b) análisis composicional mediante EDAX de la zona central, tras haber sido atacada la superficie de aluminio durante dos horas en HCl al 37% de pureza.

La Figura 4.3 a) muestra el aspecto homogéneo y rugoso de la superficie metálica obtenida por SEM. El análisis de composición realizado mediante EDAX muestra la presencia de hierro en gran proporción y también de silicio en menor cantidad junto al aluminio (Figura 4.3 b)). Esto indica la disolución generalizada que han sufrido tanto matriz como compuestos intermetálicos tras el ataque químico. Esta situación puede ser la que suceda en el metal tras un

cierto tiempo de exposición a un ambiente agresivo, generándose óxido de hierro (Figura 4.2) tras haberse iniciado el proceso de corrosión.

- b) Se llevaron a cabo ensayos con una microcelda electroquímica tanto del metal base Al1050 como del compuesto intermetálico sintetizado (FeSiAl_5).

La principal ventaja de esta técnica reside en la posibilidad de realizar medidas electroquímicas convencionales, ensayando un área de trabajo del orden de $4000 \mu\text{m}^2$, en lugar de un área de trabajo del orden de cm^2 como ocurre en una celda electroquímica convencional. Debido a que el tamaño de los intermetálicos es del orden de micras (Figura 4.1), las medidas llevadas a cabo en Al 1050 englobaban tanto a las partículas de estos compuestos como a la matriz. Por ello, fue necesario utilizar como referencia el compuesto intermetálico FeSiAl_5 .

Uno de los aspectos críticos de esta técnica es medir bajos valores de corriente ($< 10^{-10} \text{ A}$) con el potenciostato. Por ello, las curvas potenciodinámicas fueron realizadas con una velocidad de 10 mV/s utilizando un equipo Autolab PGSTAT 100 con resolución a bajas corrientes ($< 10^{-15} \text{ A}$). El tiempo de equilibrio utilizado fue de 60s, y se aplicó una polarización desde $-0,1 \text{ V}$ hasta $1,0 \text{ V}$ con respecto al potencial en circuito abierto en $\text{NaCl } 0,5\text{M}$, utilizando como electrodo de referencia un SCE y un hilo de platino como contraelectrodo.

El aspecto del área ensayada (delimitada por el círculo) se observa en la Figura 4.4, donde la zona más oscura muestra las picaduras producidas en el metal tras haber sido sometido al proceso de polarización. La Tabla 4.3 recoge los valores obtenidos, donde se observa que el compuesto FeSiAl_5 posee valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y potencial de picadura (E_{pit}) más nobles que el Al 1050, además de una menor densidad de corriente. Esto indica el carácter más noble que presentan estos compuestos intermetálicos con respecto a la matriz. En la bibliografía se encuentran estudios realizados con diferentes tipos de compuestos intermetálicos presentes en aleaciones de aluminio, los cuales también muestran un carácter más noble que la matriz en la que se encuentran, mostrando un potencial de corrosión ($E_{\text{corr}} > E_{\text{corr}}$ de la aleación). Esto hace que los compuestos intermetálicos posean una mayor capacidad para soportar grandes corrientes catódicas, pero también son susceptibles a sufrir procesos de

picadura de la matriz entorno a su periferia, lo que puede provocar problemas de desaleación [164].

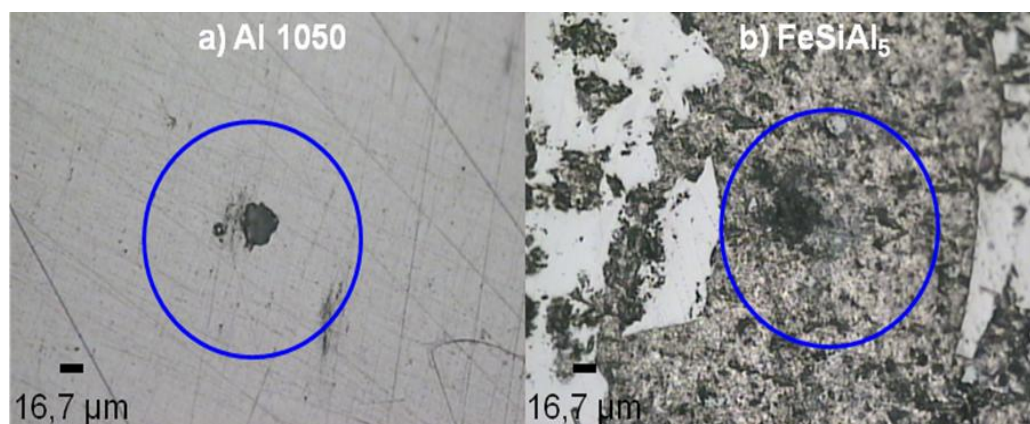


Figura 4.4 – Micrografía óptica tomada “in situ” sobre la superficie de: a) Al 1050, y b) FeSiAl₅, después de haber sido realizado el ensayo de polarización con la microcelda electroquímica. Se observa la presencia de picaduras de una coloración más oscura.

Tabla 4.3 – Resultados de las curvas de polarización, con valores de potencial de corrosión (E_{corr}), intensidad de corrosión (i_{corr}), y potencial de picadura (E_{pit}).

	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pit} (mV)
Al 1050	-698	$3,92 \cdot 10^{-7}$	-317
FeSiAl₅	-420	$2,48 \cdot 10^{-7}$	-297

- c) Se realizó un estudio con el AFMKP para caracterizar la diferencia de potencial que presentan las impurezas frente a la matriz de aluminio.

Una de las técnicas para determinar diferencias de potencial en una superficie metálica sin la presencia de electrolito es la Sonda Kelvin de Barrido (SKP). Sin embargo, cuando el tamaño de las partículas es muy pequeño, del orden de micras (Figura 4.1), es necesario utilizar la técnica AFMKP. Para conocer el carácter anódico o catódico de los compuestos intermetálicos frente a la matriz de aluminio, se realizaron varias medidas en zonas de 10 x 10 μm en aluminio pulido, sin realizar ningún ataque químico previo. Como se observa en la Figura 4.5, la presencia de intermetálicos no muestra una gran diferencia de topografía, pero si muestra valores de potencial más nobles que la matriz, por lo que actuarán como cátodos frente a la matriz cuando se forme el par galvánico y se inicie el proceso de corrosión.

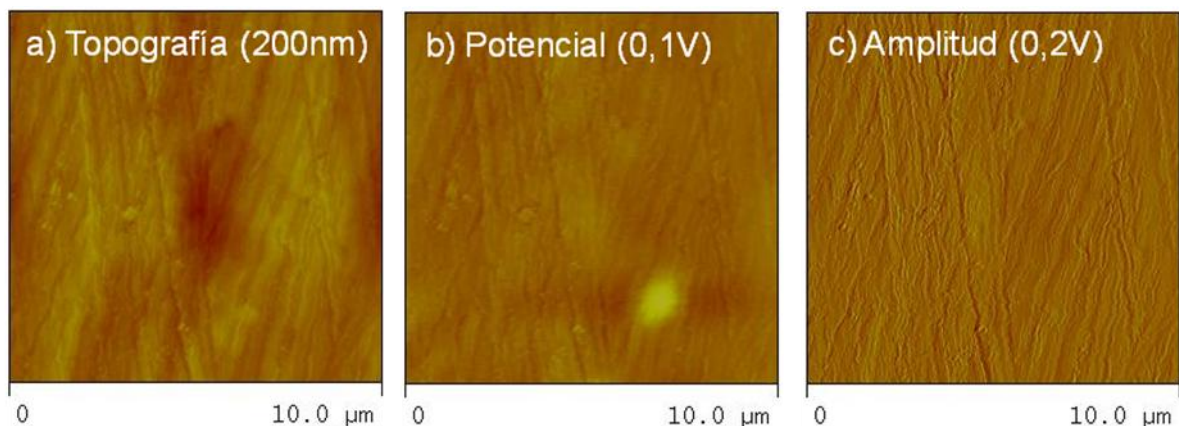


Figura 4.5 - Medidas de a) topografía, b) potencial, y c) amplitud, mediante la técnica AFM-KPFM en aluminio pulido (obtenidas en The Ohio State University).

Estudios recogidos en la bibliografía sobre Al 1100 con esta familia de compuestos intermetálicos, muestran que el ataque por picadura se iniciaba en el límite entre la matriz de aluminio y la partícula de intermetálico. Además, se observó que las partículas de intermetálicos podían desaparecer por la disolución simultánea del hierro y del aluminio del intermetálico [165]. Esto justifica que en la Figura 4.2 se encontrara gran cantidad de hierro en el análisis por EDAX tras un ataque agresivo. Por lo tanto, a partir de un momento el compuesto intermetálico debe dejar de actuar como cátodo frente a la matriz, y se produce la oxidación del hierro una vez que el proceso de corrosión avanza, pasando a ser una corrosión más generalizada que localizada.

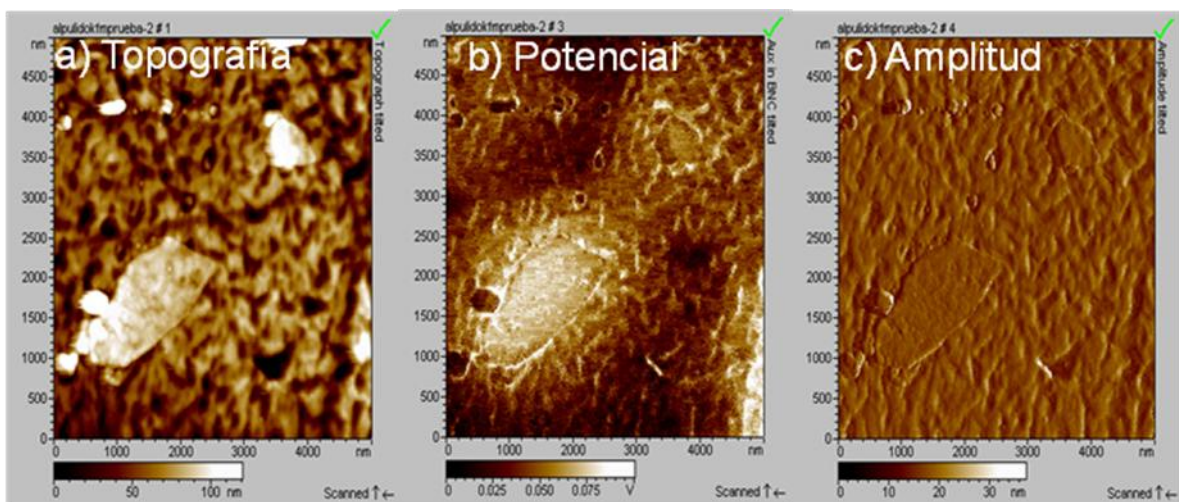


Figura 4.6 - Medidas de a) topografía, b) potencial, y c) amplitud, mediante la técnica AFM-KPFM en aluminio atacado químicamente (obtenidas en el CENIM).

Para poder observar en topografía los compuestos intermetálicos es necesario realizar la medida tras someter la muestra a un ataque químico. En este ensayo se utilizó el equipo AFMKP del CENIM, realizando medidas en zonas de $5 \times 5 \mu\text{m}$ de aluminio atacado. La Figura 4.6 muestra una matriz rugosa (debido al ataque), y partículas de geometría irregular, similares a las obtenidas en la Figura 4.1, correspondientes a compuestos intermetálicos. Además, el mapa de potencial muestra nuevamente que la partícula presenta un potencial más noble que la matriz.

A modo de resumen de los resultados obtenidos con las diferentes técnicas, se puede concluir que el Al 1050 posee como impureza compuestos intermetálicos $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{Al}_z$ más nobles que la matriz de aluminio. A partir de un cierto tiempo de exposición, estos compuestos pueden sufrir un proceso de desaleación que genere la formación de óxido de hierro como producto de corrosión, justificando la presencia de estos productos en muestras de metal desnudo y metal pintado (Figura 4.2).

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

Se han realizado diversos estudios con los pigmentos de intercambio iónico para intentar dilucidar su mecanismo de actuación y para conocer su comportamiento anticorrosivo en solución acuosa. En este apartado se muestran los resultados obtenidos sobre la capacidad de intercambio y propiedades inhibitoras.

4.2.1 HIDROTALCITA-VANADATO (HT-V).

En primer lugar se analizó cuál de los diversos pigmentos HT-V sintetizados ejercerá una mayor protección del sustrato metálico, para a continuación hacer su caracterización físico-química, determinar su capacidad de intercambio, y realizar un estudio de las propiedades inhibitoras del extracto acuoso del pigmento y de los iones vanadato.

4.2.1.1 ANÁLISIS DE LOS PIGMENTOS HT-V SINTETIZADOS.

Utilizando el método de coprecipitación se obtuvieron 7 compuestos diferentes. La Figura 4.7 muestra los espectros de difracción de rayos X de cada uno de los pigmentos obtenidos, donde las líneas continuas presentan el rango de valores de ángulo de difracción (2θ) y las líneas punteadas indican el valor concreto de 2θ , a los cuales

suelen aparecer los planos basales principales (003), (006), (009) y (012) en los compuestos hidrotalcita-vanadato (HT-V).

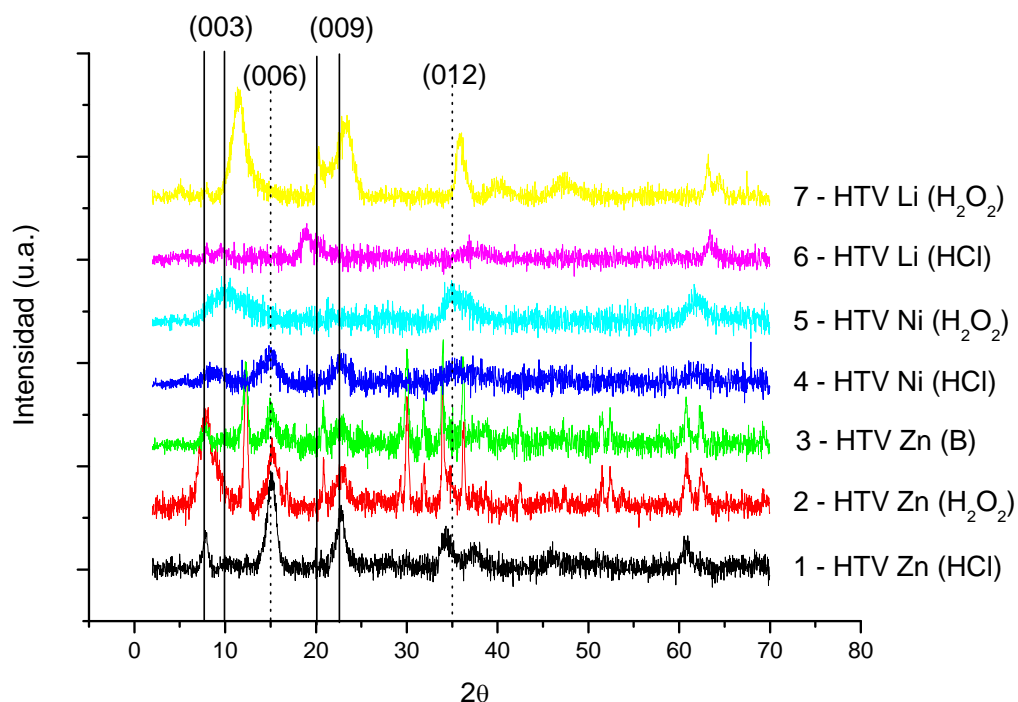


Figura 4.7 - Difractograma de rayos X de los compuestos de HT sintetizados por el método de coprecipitación.

Para la identificación de las fases, se ha considerado como referencia, dentro de la base de datos utilizada, una HT que contiene Mg^{2+} y Al^{3+} como cationes, y CO_3^{2-} como aniones en su estructura. Generalmente se han formado productos poco cristalinos en todas las síntesis, cuyos picos pueden ser indexados como HT (Tabla 3.1), aunque con desplazamientos principalmente para los planos basales (003) y (009), en función de los iones que componen la estructura. Así, se puede observar como los compuestos sintetizados con Li presentan los mayores desplazamientos con respecto a la HT de referencia. El resto de HTs sintetizadas presentan un menor desplazamiento, aunque es importante tener en cuenta en todos los casos que la presencia de aniones vanadatos (decavanadatos o metavanadatos), presentan un espacio interlamilar diferente al que hay en presencia únicamente de CO_3^{2-} , y por lo tanto promueven un desplazamiento en el difractograma de rayos X. Aunque normalmente la mayor intensidad es la mostrada por los picos que corresponden al plano basal (006) en este tipo de compuestos, algunos

de los planos (003) muestran la mayor intensidad, siendo la orientación preferencial de alguno de ellos un motivo diferenciador.

Además de la presencia de picos anchos y de poca intensidad, se pueden observar picos estrechos y bien definidos, debido a la formación de un subproducto de mayor cristalinidad junto a la HT-V. Esto ocurre en el caso de las síntesis 2 y 3, donde la presencia de picos a $12,3^\circ$, $16,9^\circ$, $20,1^\circ$, $24,7^\circ$ y $29,5^\circ$ corresponden a un compuesto de mayor cristalinidad identificado como pirovanadato de zinc ($\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Este compuesto obtenido como subproducto en la reacción, provoca ciertas diferencias entre los pigmentos sintetizados:

- 1) El aspecto final del pigmento presenta un color naranja en todas las síntesis con HCl, mientras que en presencia de H_2O_2 el color final del pigmento es amarillo.
- 2) Otra diferencia es la densidad de los pigmentos obtenidos en ambas síntesis, siendo mayor para el pigmento de color naranja frente al de color amarillo.

Una de las posibles causas ha podido ser la utilización de H_2O_2 durante la síntesis, en lugar de utilizar un ácido fuerte como el HCl, favoreciendo o estabilizando la formación de ese compuesto en lugar del compuesto HT-V. Resultados obtenidos en la bibliografía, donde se utilizaron similares condiciones que en las síntesis 2 y 3, obtuvieron únicamente $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ como producto final de la síntesis, sin presencia de compuesto HT-V [166].

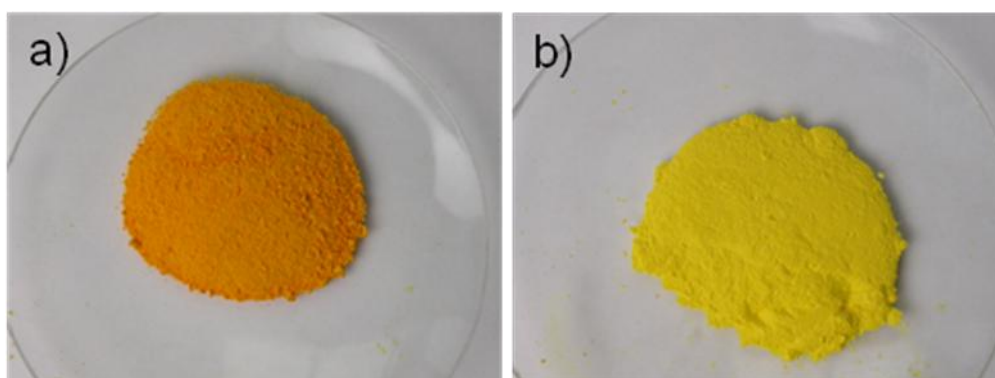


Figura 4.8 - Aspecto físico de los compuestos: a) HT-V, y b) HT-V + $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, sintetizados por el método de coprecipitación.

La presencia de $\text{Zn}_3(\text{OH})_2(\text{V}_2\text{O}_7) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ como subproducto del proceso de síntesis queda manifestado por el color amarillo y la menor densidad que presenta el pigmento final obtenido (Figura 4.8) en comparación con el pigmento HT-V. Para

conocer la proporción de cada fase en el espectro de difracción de rayos X, se ha utilizado el método de análisis RIR, que utiliza la relación del pico más intenso de la fase obtenida experimentalmente (I) con la intensidad (I_c) de un compuesto estándar interno (por ejemplo, corindón). Aplicando este método (I/I_c) para las fases presentes experimentalmente, utilizando el software X'Pert HighScore Plus[®], se obtienen proporciones ($Zn_3(OH)_2(V_2O_7) \cdot 2(H_2O)/HT-V$) de 82%/18% y 71%/29%, para las síntesis 2 y 3 respectivamente.

En resumen, las diferentes síntesis muestran productos HT poco cristalinos en todos los casos, junto a la aparición de un subproducto ($Zn_3(OH)_2(V_2O_7) \cdot 2(H_2O)$) de naturaleza cristalina y mayoritario (entre 70-80%) en las síntesis 2 y 3.

4.2.1.2 SELECCIÓN DEL PIGMENTO HT-V ENTRE LOS SINTETIZADOS.

Una vez obtenidos los diferentes compuestos HT, para estudiar el comportamiento anticorrosivo se realizaron ensayos de inmersión en NaCl 0,5M sobre probetas de la aleación de aluminio AA2024-T3, con recubrimientos modelo constituidos por PVB + 5% en peso de cada uno de los compuestos sintetizados.

4.2.1.2 A) Resultados EIS.

Los diagramas de Nyquist obtenidos experimentalmente en función del sistema de pintura y del electrolito presentan un comportamiento muy similar. En la Figura 4.9 se han representado los resultados experimentales para el recubrimiento que sólo contiene PVB, donde se observa la presencia de un pequeño semicírculo incompleto a altas frecuencias tras 3 horas en contacto con el electrolito. Experimentalmente, los valores de R_{po} y C_c se pueden obtener a partir del semicírculo a altas frecuencias, mientras que los valores de R_{ct} y de C_{dl} se pueden obtener con el semicírculo a medias-bajas frecuencias. Esta premisa se cumple siempre y cuando los semicírculos estén bien definidos, y sus constantes de tiempo sean lo suficientemente diferentes como para que no solapen los semicírculos en el diagrama de impedancia. Como se verá en algunos resultados, la presencia de un único semicírculo muchas veces engloba dos constantes de tiempo ($\tau_1 = C_c \cdot R_{po}$ y $\tau_2 = C_{dl} \cdot R_{ct}$), debido a poseer similares tiempos de relajación. Un claro ejemplo donde las constantes de tiempo son lo suficientemente diferentes en cada proceso se muestra en el diagrama de impedancia obtenido tras 27 días, donde aparecen dos semicírculos bien definidos y una cola de difusión a bajas frecuencias, típico de un sistema metal/recubrimiento degradado.

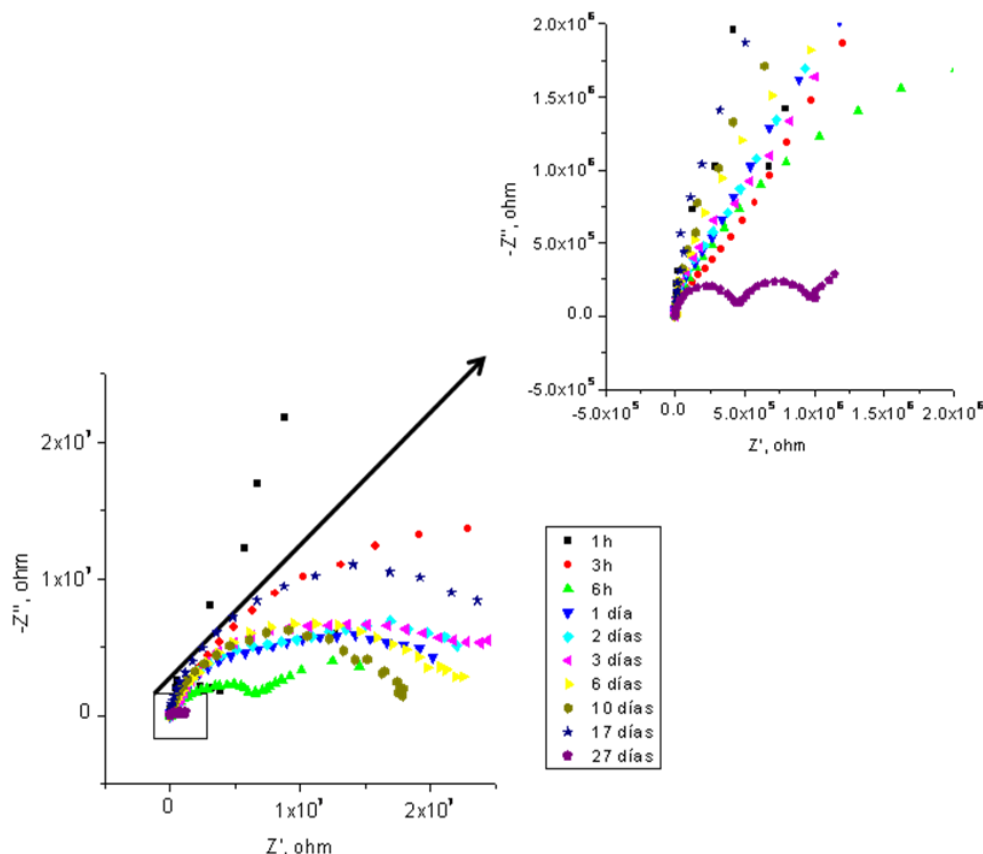


Figura 4.9 – Evolución del diagrama de Nyquist del recubrimiento PVB, en función del tiempo en contacto con el medio acuoso.

Un método utilizado para evaluar el comportamiento anticorrosivo de un recubrimiento, es la comparación del valor de la resistencia total (R_{tot}), la cual se puede obtener mediante la suma de las componentes resistivas obtenidas del circuito equivalente utilizado:

$$R_{tot} = R_s + R_{po} + R_{ct} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Normalmente, si el recubrimiento presenta muy buen comportamiento al comienzo del contacto con el electrolito, se puede simplificar $R_{tot} \approx R_{po}$. A medida que el recubrimiento se va degradando y comienza el proceso de corrosión en la interfase metal/recubrimiento, la R_{tot} se obtiene según la Ecuación 4.1. Finalmente, si el sistema de pintura llega a degradarse considerablemente ($R_{po} \ll R_{ct}$), prácticamente la contribución a la magnitud de la R_{tot} es debida a los procesos de transferencia de carga: $R_{tot} \approx R_{ct}$.

La Figura 4.10 muestra la evolución de la R_{tot} del recubrimiento con el tiempo de contacto con el electrolito (NaCl 0,5M). Se ha representado esta variación para cada recubrimiento modelo obtenido con cada compuesto HT-V sintetizado y se han comparado con el recubrimiento control de PVB (sin pigmento). El recubrimiento con HTV-Zn (HCl) presenta una mayor R_{tot} hasta las 250h de ensayo con respecto al recubrimiento control PVB, mientras que el recubrimiento HTV-Zn (H_2O_2) sólo presenta mayor R_{tot} hasta 72h. A partir de las 400h de ensayo, el recubrimiento control PVB presenta un mejor comportamiento que el resto, debido posiblemente al cese del efecto protector producido por los pigmentos anticorrosivos, alcanzando valores similares entre recubrimientos para tiempos largos de ensayo (650h). El recubrimiento HTV-Zn (B) presenta el peor comportamiento desde el inicio del ensayo, ya que la actuación por parte de este pigmento es inferior a la degradación sufrida por parte del medio agresivo, posiblemente por las heterogeneidades introducidas (defectos) por el pigmento dentro del sistema.

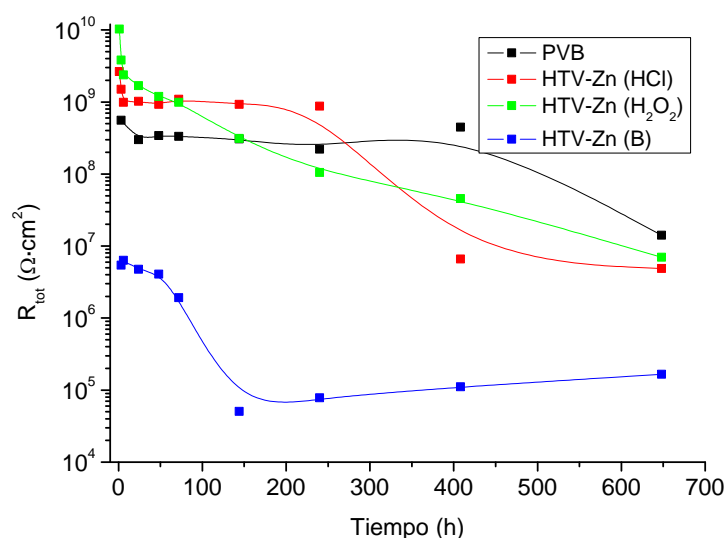


Figura 4.10 - Evolución de la R_{tot} de recubrimientos modelo con el tiempo de contacto en NaCl 0,5M como medio acuoso.

La misma representación gráfica se muestra en la Figura 4.11 con el resto de recubrimientos modelo, donde exceptuando las primeras 24 h, a mayores tiempos de contacto con el electrolito los valores de resistencia para los recubrimientos con pigmento son más bajos que para el recubrimiento control PVB. Esto indica un peor comportamiento de los recubrimientos con presencia de pigmento anticorrosivo, por lo

que los pigmentos utilizados en esta ocasión no aportan ninguna mejora desde el punto de vista anticorrosivo.

Se puede concluir en este apartado que los pigmentos sintetizados HTV-Zn (HCl) y HTV-Zn (H₂O₂) son los que confieren una mayor protección al metal debido a los mayores valores de resistencia proporcionados al sistema metal/recubrimiento, por lo que finalmente el pigmento HTV-Zn (HCl) ha sido el elegido para realizar los siguientes ensayos, debido a que su composición está constituida por el compuesto HTV-V, el cual posee propiedades de intercambio iónico a diferencia del compuesto pirovanadato de zinc.

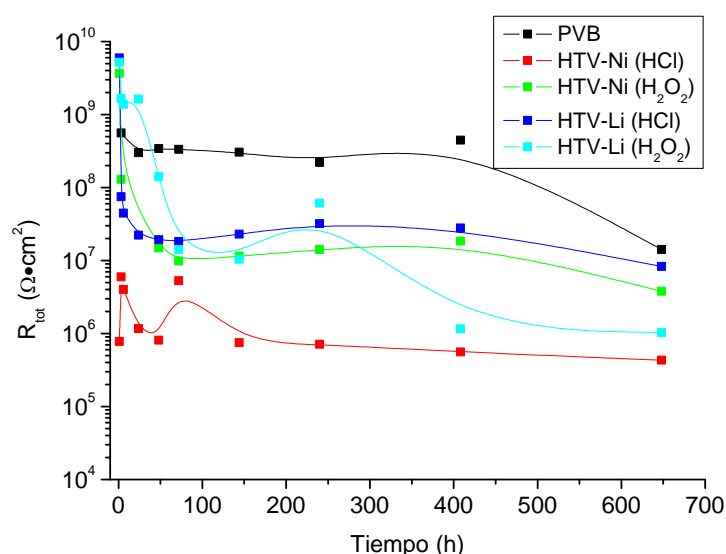


Figura 4.11 - Evolución de la R_{tot} de recubrimientos modelo con el tiempo de contacto en NaCl 0,5M como medio acuoso.

4.2.1.2 B) Resultados NMR.

La posibilidad de identificar las especies de vanadio presentes en el extracto acuoso del pigmento, tras la liberación de aniones vanadato por parte del pigmento al entrar en contacto con un electrolito, puede ayudar a conocer qué pigmento presenta un mejor comportamiento anticorrosivo. Se han seleccionado para este estudio los tres pigmentos utilizados en los recubrimientos ensayados en la Figura 4.10.

La Figura 4.12 muestra los espectros de NMR de fases líquidas obtenidas de los pigmentos HTV-Zn (B), HTV-Zn (H₂O₂) y HTV-Zn (HCl). El desplazamiento de los picos fue identificado por comparación con datos de la bibliografía [167-169]. En ninguno de los tres espectros se observa la presencia de decavanadatos (V₁₀), como era de esperar en los casos a) y b), mientras que en el caso c), sí podría ser más probable la

presencia de esta especie (V_{10}), debido a las condiciones del proceso de síntesis. La presencia de esta especie fue observada en la bibliografía bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando un pigmento similar al pigmento HTV-Zn (HCl) [137]. La ausencia de decavanadatos en la Figura 4.12 c) (o su posible presencia en pequeñas cantidades), puede ser debida a la descomposición que sufre esta especie, de acuerdo a las condiciones de pH y de concentración experimental, o puede ser debida a que la estructura HT tiene fundamentalmente metavanadatos.

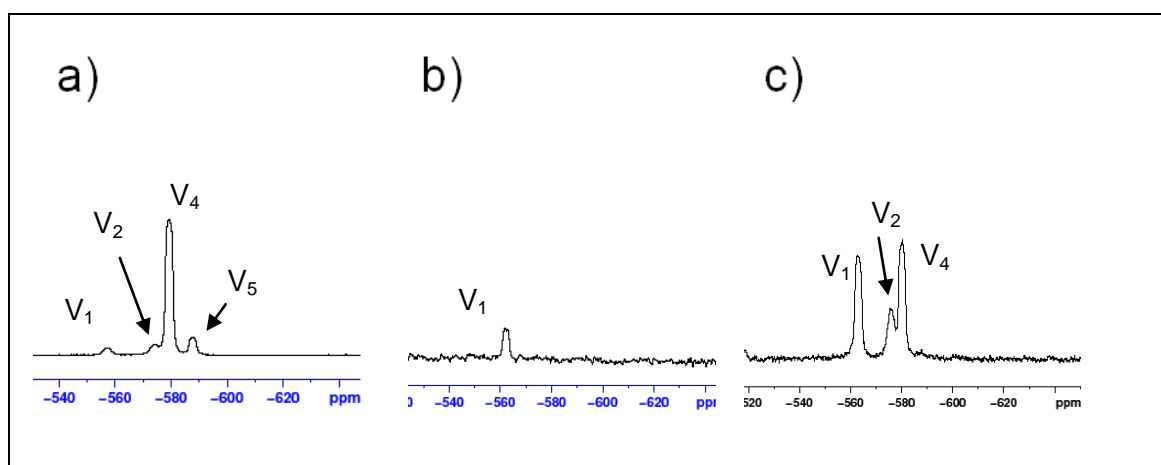


Figura 4.12 - Espectro de NMR de una alícuota obtenida tras poner en contacto 4 gramos de: a) HTV Zn (B) a pH 7,6; b) HTV Zn (H_2O_2) a pH 6,5; y c) HTV Zn (HCl) a pH 6,5; en 40 mL de NaCl 0,1M durante 1h en agitación constante.

En estudios realizados con $NaVO_3$, se observó que la descomposición de decavanadatos producía la formación de especies V_4 , con preferencia frente a V_2 y V_5 [138]. El espectro c) muestra ese escenario similar, por la presencia de un pico intenso de V_4 , pero además se observa un pico V_1 muy intenso (no observado en la bibliografía en la descomposición de decavanadatos), lo que indica que posiblemente otras especies diferentes a decavanadatos también estén formando parte de la estructura.

Como conclusión se puede indicar que si hay decavanadatos formando parte de la estructura de la HT, los resultados de NMR no muestran ninguna evidencia de su liberación en la fase acuosa o su descomposición. Además, la especie V_1 es común para la fase acuosa de los tres pigmentos.

4.2.1.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

Junto al estudio del pigmento HT-V, se realizó el estudio de un compuesto HT comercial (Sorbacid®) constituido por Mg y Al, con la presencia de aniones CO_3^{2-} ,

junto con moléculas de agua. Su fórmula general es $Mg^{2+}_2 Al^{3+}(OH)_6 A^- \cdot nH_2O$, donde la relación $Me^{2+}: Me^{3+}$ obtenida experimentalmente es 2:1.

Antes de comentar los resultados obtenidos en la caracterización de este compuesto, hay que indicar que fue necesario realizar varias síntesis aumentando la cantidad de reactivos, pero con las mismas condiciones experimentales que la síntesis número 1, para poder obtener suficiente cantidad de pigmento y poder así preparar las formulaciones de las pinturas con HT-V como pigmento (Tabla 3.2). Por ello, el espectro de difracción de rayos X que se muestra en este apartado, difiere del observado en el apartado 4.2.1.1 (Figura 4.7). En este apartado se pretende mostrar un espectro representativo de todas las síntesis realizadas.

El estudio de la composición semi-cuantitativa y morfología del pigmento HT-V sintetizado, se realizó mediante SEM/EDAX. La composición obtenida se muestra en la Tabla 4.4, con la presencia de Zn como catión divalente, la presencia de Al como catión trivalente y con un contenido mayor al 12% de vanadio. Este porcentaje de vanadio confirma la presencia de vanadatos en la estructura de la HT, que cumplen la función de estabilizar la estructura para compensar las cargas. La relación atómica Zn:Al obtenida por SEM es 1:1; mientras que la bibliografía recoge valores de $Me^{2+}: Me^{3+}$ en un rango entre 1,5 y 3,0 [51, 57, 67]. La diferencia con los valores obtenidos en la bibliografía es significativa, sin embargo no se comenta el método concreto para cuantificar la relación $Me^{2+}: Me^{3+}$ en esos trabajos. La relación 1:1 (Zn:Al) hace pensar en la formación de un número similar de octaedros de aluminio frente a octaedros de zinc, lo que provocaría que una mayor cantidad de aniones vanadatos serían necesarios para compensar la carga positiva presente en las láminas de hidróxidos de la estructura.

Tabla 4.4 - Composición (% peso y atómico) de la HT-V sintetizada obtenida mediante EDAX.

Elementos	% Peso	% Atómico
O	41,75	63,73
Al	12,93	11,70
V	26,19	12,55
Zn	32,15	12,01

Sin embargo, otros estudios de la bibliografía [75] donde se sintetizan HT-CO₃ con relaciones 2:1; 3:1 y 4:1 (Zn:Al), obtienen un valor del parámetro de red a_0 de 3,0647 Å; 3,0799 Å y 3,0844 Å respectivamente. Teniendo en cuenta que el valor del parámetro a_0 depende de la densidad de carga y de la sustitución del catión divalente en las láminas de hidróxido, el valor obtenido experimentalmente en este trabajo ($a_0 = 3,08$ Å), indica que el compuesto sintetizado tendría una relación 3:1, encontrándose dentro del rango de 1,5 y 3,0 [75]. Por lo tanto, la presencia de subproductos en el proceso de síntesis, como se observará a continuación, puede ser la causa responsable de la desviación de este rango en los resultados de SEM/EDAX.

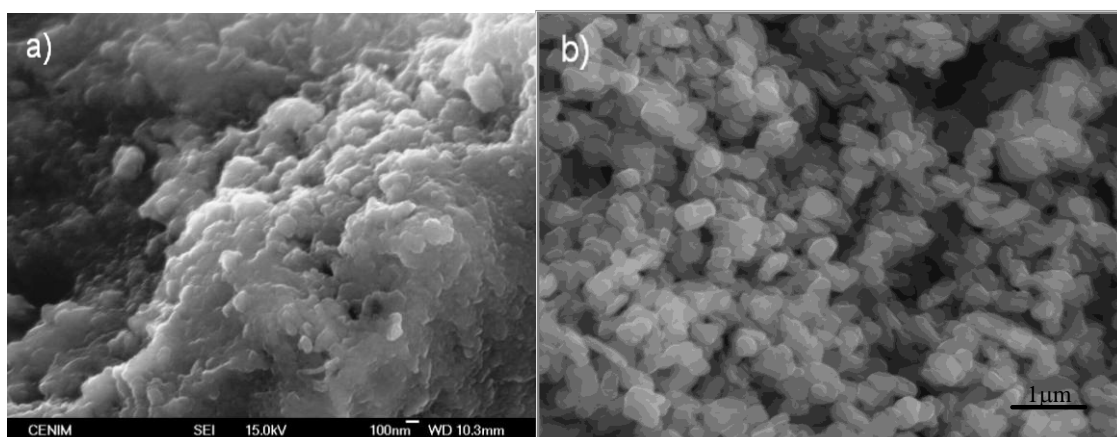


Figura 4.13 – a) Morfología y tamaño de partículas de HT-V obtenidas por SEM, y b) Morfología de la HT comercial obtenida por SEM.

La morfología y el tamaño de las partículas del pigmento HT-V se observan en la Figura 4.13 a), donde la imagen obtenida por SEM muestra partículas poco cristalinas y con una distribución heterogénea de tamaños. Sin embargo, la Figura 4.13 b) corresponde a una HT comercial, donde se muestra la presencia de partículas cristalinas de pocas micras de tamaño. Es importante considerar que el área superficial, el tamaño y la cristalinidad de la muestra, podrían ser un factor importante en la medida de la capacidad de intercambio [67].

En la Figura 4.14 se muestra el difractograma de rayos X del pigmento HT-V, donde aparecen picos anchos, poco definidos y de baja intensidad, más típicos de un material amorfo que de uno cristalino, con planos basales (0 0 3), (0 0 6) y (0 0 9) a pequeños ángulos de reflexión. Sin embargo, en el difractograma de la HT-V, para la HT comercial (Figura 4.15), aparecen picos finos y simétricos para los planos basales (0 0 3), (0 0 6), (1 1 0) y (1 1 3) y picos anchos y asimétricos para los planos no basales (0

1 2), (0 1 5) y (0 1 8), característicos de arcillas minerales con estructura interplanar [57].

En el difractograma del pigmento HT-V se observa la presencia de compuestos cristalinos identificados como ZnO y VO₂ (Figura 4.14), que presentan picos a los valores de 14,9°; 25,5°; 30,0°; 33,3° y 45,6° para el VO₂, y 31,8°; 34,5°; 36,3°; 47,6°; 56,7° y 62,9° para el ZnO (zincita). Una de las posibles razones para justificar la presencia de este compuesto cristalino, es el aumento de la cantidad de reactivos iniciales utilizados en cada síntesis (normalmente 4 veces mayor que las indicadas en el apartado 3.2.1.1).

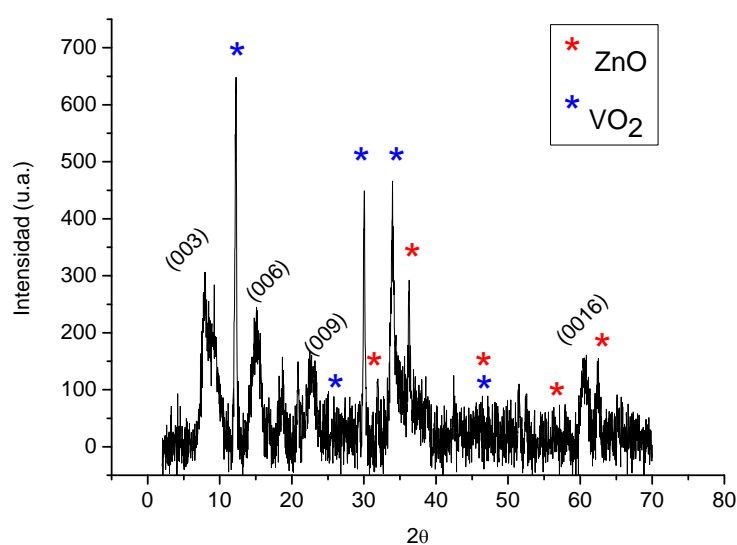


Figura 4.14 - Difractograma de rayos X del pigmento HT-V.

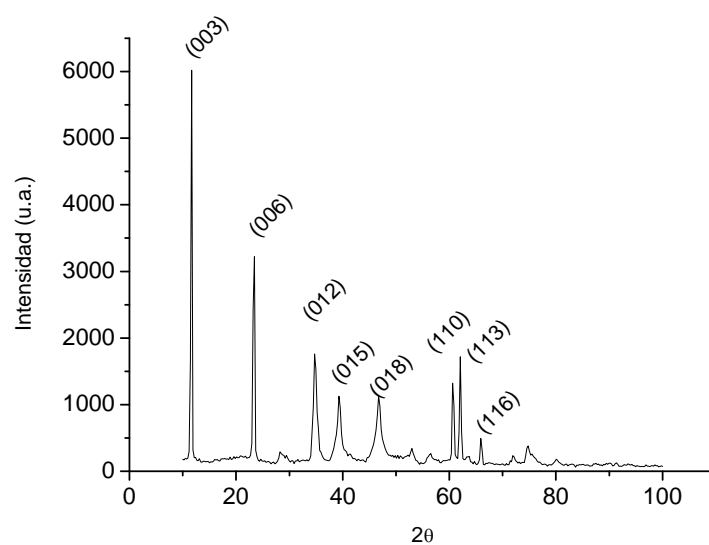


Figura 4.15 - Difractograma de rayos X de la HT comercial.

Con respecto a los parámetros cristalinos, estos se obtuvieron por el ajuste del diagrama de difracción completo mediante el método de *Le Bail*, el cual asigna los índices de Miller (indexa los picos), obtiene los parámetros de red, y da los coeficientes de bondad del ajuste. El parámetro a_0 de la celda hexagonal corresponde a la distancia entre los dos metales adyacentes en coordinación octaédrica, y el parámetro “c” corresponde al triple de la distancia entre las capas de hidróxidos adyacentes.

Tabla 4.5 - Parámetros de red obtenidos para la HT-V por el ajuste del diagrama de difracción completo mediante el método de *Le Bail*, considerando la presencia de las fases HT, ZnO y VO₂.

¹Datos publicados por Costantino et al. [170].

²Datos encontrados en JCPDS (International Centre For Diffraction Data).

Dimensiones de la Celda Unidad (Å)					
Fases	Sistema Cristalográfico	Teórico		Calculado	
		a_0	c	a_0	c
HT	Romboédrico R3m (166) ¹	3,076	23,050	3,080±0,002	22,925±0,008
ZnO	Hexagonal p63mc(186) (36-145) ²	3,250	5,207	3,235±0,002	5,275±0,003
VO ₂	Tetragonal p42/ncm (132) 42-876 ²	8,450	7,686	8,431±0,007	7,854±0,009

El compuesto HT presenta un simetría romboédrica R $\bar{3}m$ (166) [170]. Los valores obtenidos para la HT-V, considerando la red cristalográfica de la celda hexagonal, fueron $a_0 = 3,076$ Å y $c = 23,050$ Å. Los resultados están reflejados en la Tabla 4.5, donde se observa muy poca variación entre los valores teóricos y los experimentales. El valor del parámetro “c” está relacionado con la distancia entre dos láminas adyacentes de hidróxidos metálicos, por ello este parámetro depende de la naturaleza, la orientación y la carga de los aniones intercalados (aniones vanadato en este trabajo), así como del tipo de enlace químico creado con las láminas de hidróxidos

que poseen una densidad de carga determinada. La presencia de un cierto número de moléculas de agua también influye sobre el valor de “c”. Por ello el descenso en 0,125 Å del valor calculado para la estructura HT, es atribuido por algunos autores a la desaparición por deshidratación de las moléculas de agua de la capa interplanar, confiriendo un colapso de la estructura [170]. Otra causa del descenso de este parámetro es debido al aumento de la densidad de carga en las láminas de hidróxidos, debido a un descenso de la relación $\text{Me}^{2+} : \text{Me}^{3+}$, que puede provocar un aumento del número de aniones intercalados [75].

La caracterización realizada indica la obtención de un compuesto con estructura HT, junto a otros subproductos obtenidos en el proceso de síntesis, que puede modificar su capacidad de intercambio y quizás su capacidad inhibidora.

4.2.1.4 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.

La *capacidad de intercambio iónico (CII)* se define, en general, como la concentración máxima de iones intercambiables que pueden ser desplazados (de un sólido, interfase, etc.) por iones en solución, implicando un desplazamiento de un ión adsorbido por otro que hay en disolución. Normalmente se suele utilizar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) o la capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE). La diferencia es que mientras la CIC evalúa el número total de puestos con carga negativa, la CICE solamente considera los puestos que están ocupados, siendo por tanto siempre menor que la CIC. Esta capacidad se suele medir en mol/kg o en meq/g, aunque también se recoge en la bibliografía la unidad mg/g. Variables como el pH, el tipo de sustrato en contacto, y el tipo de iones presentes, influyen considerablemente sobre esta capacidad.

El objetivo en este apartado es conocer mejor como se produce el intercambio de iones en este tipo de compuestos y poder cuantificar dicho intercambio utilizando diferentes condiciones experimentales, variando el pH y la fuerza iónica del electrolito. Para ello, en primer lugar se hizo un estudio del Potencial Zeta (PZ) con el pH, para posteriormente realizar un análisis de iones en solución en diferentes medios.

4.2.1.4 A) Estudio del potencial zeta con el pH.

El valor de PZ en suspensión se midió utilizando una solución 0,01 M de KCl a 25°C, utilizando 0,4M de NaOH como base y 0,5M de HCl como ácido, para barrer el rango de pH entre 1 y 11. El valor de PZ obtenido indica que la superficie es heterogénea en términos de carga superficial, como se observa en la Figura 4.16 a). El

valor obtenido para la HT-V es negativo para el rango de pH entre 2,11 y 9,9; y varía de -0,2 a -28,6 mV. Para intentar determinar el punto de carga cero (PZC) para este compuesto se realizó el estudio del PZ entre pH 1,1 y 2,4 como se observa en la Figura 4.16 b). PZC se encontró a pH 2,11, por debajo del cual el PZ se mantuvo positivo.

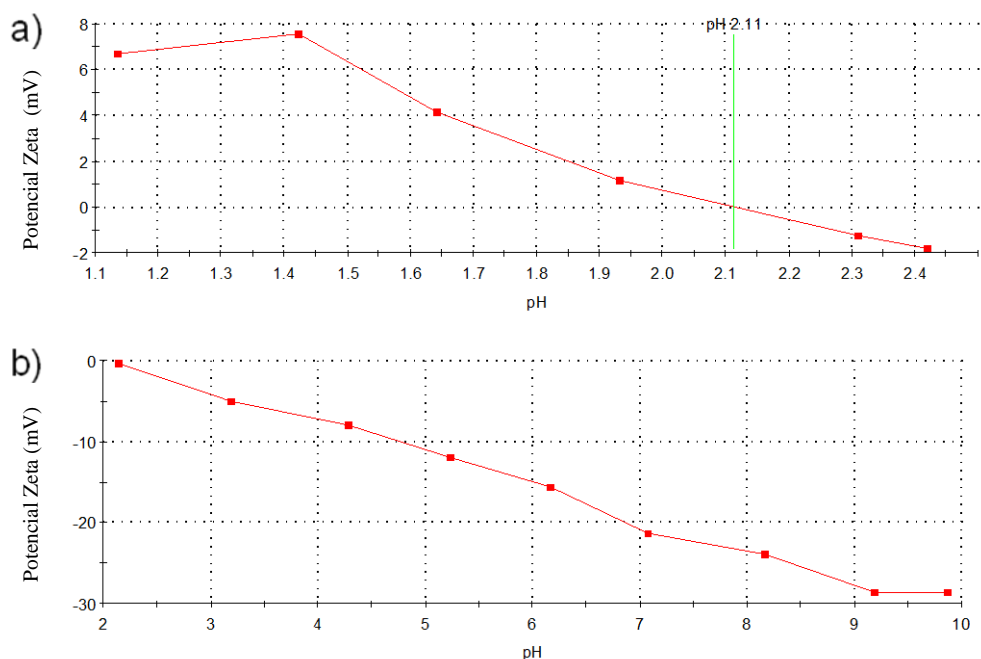


Figura 4.16 - Variación del valor de PZ para el pigmento HT-V a) de pH 2 a 10, y b) de pH 1 a 2,5 de una solución de KCl 0,01 M.

La HT comercial presenta valores de PZ que varían desde 11,9 hasta -36,9 mV entre pH 1,1 y 11 (Figura 4.17). Estos valores son similares a los obtenidos para el pigmento HT-V, aunque su PZC es ligeramente mayor (pH = 3,31), posiblemente por la diferencia de aniones y cationes que forman la estructura. Según estudios recogidos en la bibliografía, los valores de PZ para HT comercial no son estables a pH < 5 debido a la disolución de la HT, y a pH > 12 debido al lixiviado de Al^{3+} procedente de las capas de hidróxidos [171].

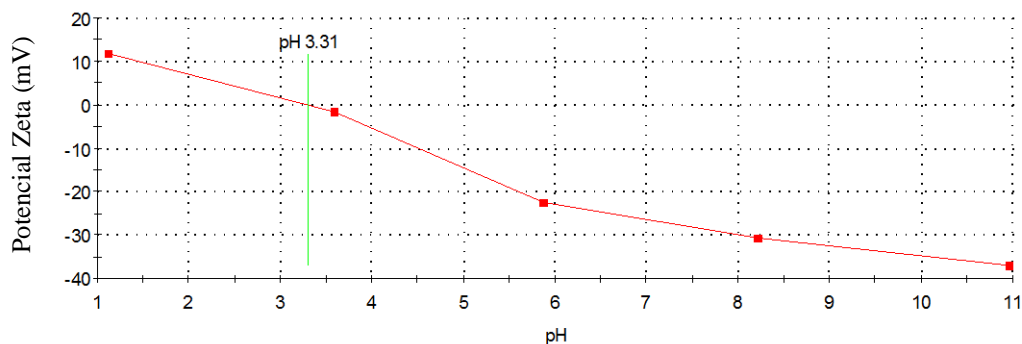
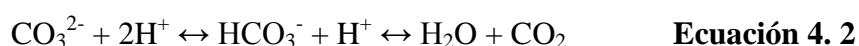


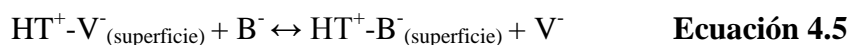
Figura 4.17 - Variación del valor de PZ para el pigmento HT comercial con el pH de una solución de KCl 0,01 M.

El valor positivo del PZ puede ser atribuido a la carga positiva estructural del compuesto HT a pH muy ácidos. Sin embargo, la obtención de un PZ negativo, es debido a la carga superficial negativa más que a la carga estructural positiva en el interior de las capas de hidróxidos, por lo que el valor de PZ se mantiene negativo para el resto de valores de pH. Aunque la concentración de partículas en suspensión no afecta significativamente al valor de PZ en general, estudios con compuestos HT han observado una variación cuando se incrementa la cantidad de 0,1 a 4,0% en peso del compuesto HT en la solución ensayada [172, 173].

Comparando ambos pigmentos se observan valores de PZ de -23,9 (HT-V) y -25,3 mV (HT) en torno a pH 8,3. El descenso del pH en ambos casos hace que aumente el valor de PZ. Esta variación es debida a efectos de la fuerza iónica, disolución de la HT, y muy probablemente a la siguiente reacción durante la adición de HCl en el caso de la HT comercial [174]:



mientras que un equilibrio entre aniones vanadato y protones puede ocurrir en el caso de la HT-V. Procesos de protonación (Ecuación 4.3), desprotonación (Ecuación 4.4) y de intercambio aniónico (Ecuación 4.5 y Ecuación 4.6) ocurren durante la valoración:



siendo M (Zn o Al), V^- (aniones vanadato) y B^- (Cl^- ó SO_4^{2-} , etc.). Es conocido que el intercambio depende principalmente de la afinidad de la HT por los aniones V^- y B^- , al igual que con la concentración relativa entre ambos en solución. Estudios realizados *in situ* sobre estos compuestos indican que el intercambio aniónico ocurre primero en el borde de las partículas HT, seguidamente en el plano basal y por último en el espacio interlaminar, todo ello en varios minutos [175, 176].

Otro aspecto importante a destacar comparando ambos pigmentos, es que el valor de PZ permanece entre ± 30 mV dentro de todo el rango de pH. Como es bien conocido, las fuerzas repulsivas deben ser dominantes fuera del intervalo ± 30 mV,

manteniendo la estabilidad del sistema coloidal, por lo que en el caso de los pigmentos HT (a $\text{pH} < 8$) y HT-V, donde ocurre todo lo contrario, la estabilidad de los coloides disminuye y pueden darse fenómenos de coagulación o floculación.

Se puede concluir que aunque se trata de un pigmento de intercambio aniónico, sólo presenta PZ positivo a $\text{pH} < 2,11$, por lo que el valor de PZ negativo que presenta a mayores pH puede ser debido a la capacidad de intercambio superficial más que a la capacidad de intercambio interna.

4.2.1.4 B) Concentración de iones en solución.

Estos ensayos fueron realizados para conocer la capacidad de intercambio, e intentar cuantificar la liberación de los iones inhibidores de cada tipo de pigmento, teniendo en cuenta el mecanismo de actuación supuesto indicado en la introducción. A este efecto hay que sumarle la solubilidad intrínseca de cada compuesto, la cual es afectada por la fuerza iónica de los electrolitos utilizados, sabiendo que a igual concentración en los dos medios utilizados (Na_2SO_4 0,5M y NaCl 0,5M), el sulfato sódico presenta una fuerza iónica tres veces mayor que el cloruro sódico.

Se utilizó agua destilada como blanco. El $\text{pH}_{\text{inicial}}$ corresponde al que presenta el electrolito antes de ponerlo en contacto con el pigmento, mientras que el pH_{final} corresponde al que presenta la solución filtrada después de 24h en constante agitación de la mezcla electrolito-pigmento, denominado extracto acuoso.

Tabla 4.6 – Concentración de los iones en solución para cada valor de pH del extracto acuoso del pigmento HT-V, en función de las diferentes disoluciones empleadas.

	HT-V			
	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	pH_{final}	$[\text{V(V)}] \text{ mg/g}$	$[\text{Zn(II)}] \text{ mg/g}$
H₂O destilada	6,7	7,8	4,3	0,34
NaCl 0,5M	4,6	6,1	7,94	2,75
NaCl 0,5M	7,6	6,5	11,65	5,03
NaCl 0,5M	10,0	6,6	11,80	3,75
Na₂SO₄ 0,5M	4,6	6,2	12,23	6,45
Na₂SO₄ 0,5M	5,6	6,2	10,00	6,05
Na₂SO₄ 0,5M	10,0	6,5	11,31	4,90

En cuanto a los resultados, no hay diferencias significativas respecto a los valores de pH_{final} obtenidos en los 3 electrolitos estudiados, presentando un valor neutro/ligeramente ácido (excepto para H_2O) como muestra la Tabla 4.6. Esto indica el efecto tampón que presenta este compuesto, ya que el compuesto sólido es capaz de amortiguar tanto los protones del medio como los aniones hidroxilo, alcanzando un pH de equilibrio.

El aumento hasta pH 7,8 del pigmento en agua destilada manifiesta el carácter de este compuesto en ausencia de especies para intercambiar, con presencia de iones Zn^{2+} y vanadato en solución, liberados por un efecto de solubilidad más que por un proceso de intercambio. A ese valor de pH y de concentración, los vanadatos se encuentra en forma de pentavanadatos y trivanadatos como oxoaniones, según el diagrama de equilibrio de este compuesto [137].

Las mismas especies predominan en los electrolitos de NaCl y Na_2SO_4 , en función de la concentración y pH final obtenido. Si se comparan los valores de pH_{final} , estos están comprendidos entre 6,1 y 6,5, lo que indica el efecto tampón que ejerce el pigmento en todos los casos con cada electrolito. Se observa diferente concentración de vanadio y zinc en disolución, debido principalmente al tipo de anión intercambiable (Cl^- y SO_4^{2-}) y a la diferente fuerza iónica que presentan. En el caso del NaCl , hay un incremento de la cantidad de vanadio según se incrementa el $\text{pH}_{\text{inicial}}$, mientras que el zinc no sigue la misma tendencia. Sin embargo, en Na_2SO_4 ocurre un comportamiento opuesto, ya que según se incrementa el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ disminuye la concentración de ambos iones en solución. La influencia del $\text{pH}_{\text{inicial}}$ es más significativa en un medio de NaCl bajo condiciones ácidas, debido a la obtención de las menores cantidades de iones en solución.

Por su parte, la procedencia del zinc puede provenir de los octaedros que forman las capas de la estructura, del ZnO formado en la síntesis junto a la HT-V y posiblemente del zinc adsorbido sobre la superficie de la HT-V. Esta última situación justificaría el valor negativo de PZ observado anteriormente para $\text{pH} > 2$. Hay que tener en cuenta que no siempre una gran cantidad de metal en disolución, implica un alto grado de intercambio iónico, debido a una posible degradación de la estructura por cambios de pH, inestabilidad en el electrolito, etc. Aunque en el apartado del PZ se indicó que a $\text{pH} < 5$ se puede favorecer la disolución del pigmento, parece que este fenómeno de degradación de la estructura no ocurre significativamente en este caso, ya

que en NaCl con $\text{pH}_{\text{inicial}}$ 4,6 se obtiene la menor concentración de vanadio de todas (sin tener en cuenta la disolución con agua destilada).

Se puede concluir que la capacidad de intercambio es parecida en ambos electrolitos a partir de $\text{pH}_{\text{inicial}}$ neutro. Además, inicialmente hay una cierta cantidad de vanadatos y zinc en agua destilada, debido a la solubilidad del ZnO y VO₂ presentes junto a la HT-V.

4.2.1.4 C) Estudio del pigmento sólido.

Los resultados obtenidos en este apartado no han revelado diferencias significativas en cuanto a modificaciones en la estructura y morfología del pigmento, ni al efecto de cada uno de los electrolitos utilizados (NaCl y Na₂SO₄).

4.2.1.5 PROPIEDADES INHIBIDORAS.

Antes de estudiar el comportamiento de un pigmento anticorrosivo en un recubrimiento orgánico aplicado sobre una superficie metálica, es interesante realizar ensayos electroquímicos en solución, ya que pueden servir de base para conocer el mecanismo de inhibición. Por ello se han realizado curvas de polarización sobre aluminio utilizando diferentes soluciones: NaCl 0,5M, Na₂SO₄ 0,5M y el extracto acouso del pigmento en ambos electrolitos.

4.2.1.5 A) Inhibición de los iones vanadato (NaVO₃) en diferentes electrolitos.

Se han obtenido curvas de polarización catódica utilizando diferentes concentraciones de aniones vanadato como inhibidor. Experimentalmente se puede obtener información respecto a la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Además, como se puede observar, todas las curvas presentan polarización por concentración, por lo que el transporte de oxígeno y su posterior reducción parece ser la etapa controlante del proceso de corrosión en este caso, y la densidad de corriente límite (i_L) vendrá controlada por la ORR principalmente. Para poder estudiar la cinética de reducción catódica, los valores de i_L se obtuvieron a un potencial fijo de -1,1 V, valor de potencial que se encuentra por debajo del E_{corr} más activo, lo que permite hacer una comparación directa de la cinética de reducción a potenciales donde la ORR contribuye a la respuesta catódica.

En la Figura 4.18 se muestran las curvas de polarización catódica realizadas en NaCl 0,5M con diferentes concentraciones de NaVO_3 . Se observa que hay una variación del potencial en torno a 100 mV, con un descenso para las soluciones más y menos concentradas, y un aumento para la concentración de 100 mM, que es la única que presenta una pequeña disminución del valor de i_{corr} con respecto al blanco. Los resultados también muestran que un aumento de la concentración de NaVO_3 no significa una disminución en la i_L , ya que utilizando 10mM de vanadato sódico en disolución es suficiente para reducir el valor de i_L en casi un orden de magnitud con respecto a la disolución sin inhibidor (blanco). Este mismo comportamiento fue también observado sobre AA2024-T3 en cloruro sódico [139]. Esto se puede explicar de acuerdo al diagrama de equilibrio del vanadio en función de la concentración y el pH [137], donde a alta concentración suele predominar la especie decavanadato, y a bajas concentraciones los metavanadatos. Experimentalmente se ha comprobado como la inhibición es mucho mayor en presencia de metavanadatos que frente a los decavanadatos, debido a la mayor competencia frente al oxígeno por la adsorción en la superficie metálica y por el menor riesgo de reducción que presentan los metavanadatos [140].

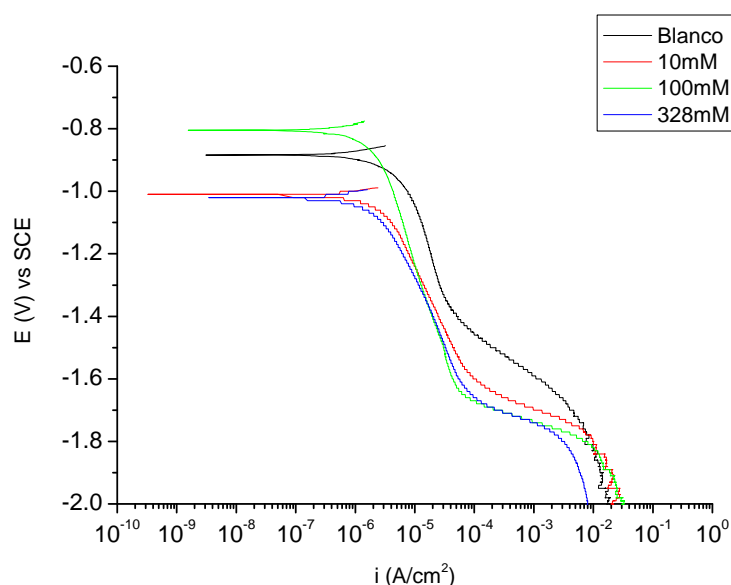


Figura 4.18 - Curvas de polarización catódicas sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,5M con diferentes concentraciones de NaVO_3 .

En la Figura 4.19 se muestran las curvas de polarización catódica realizadas en NaSO_4 0,5M con diferentes concentraciones de NaVO_3 . Se observa un comportamiento diferente al mostrado en cloruro sódico. La variación en los valores de potencial es

opuesta a la observada en la Figura 4.18, con un aumento en torno a 100 mV para las soluciones más y menos concentradas, y un descenso de 100 mV para la concentración de 100 mM. Mientras que los valores de i_{corr} son prácticamente similares en todas las curvas, se observan diferencias para la i_L , la cual aumenta con respecto al blanco para una concentración de 10 mM, donde la presencia de inhibidor favorece ligeramente la ORR. Sin embargo, para las otras dos concentraciones se observa la mayor inhibición, aunque no llega a ser de un orden de magnitud. Un aumento de 10 mM a 100mM disminuye i_L , aunque al igual que en NaCl nuevamente la mayor concentración de inhibidor no indica mayor protección.

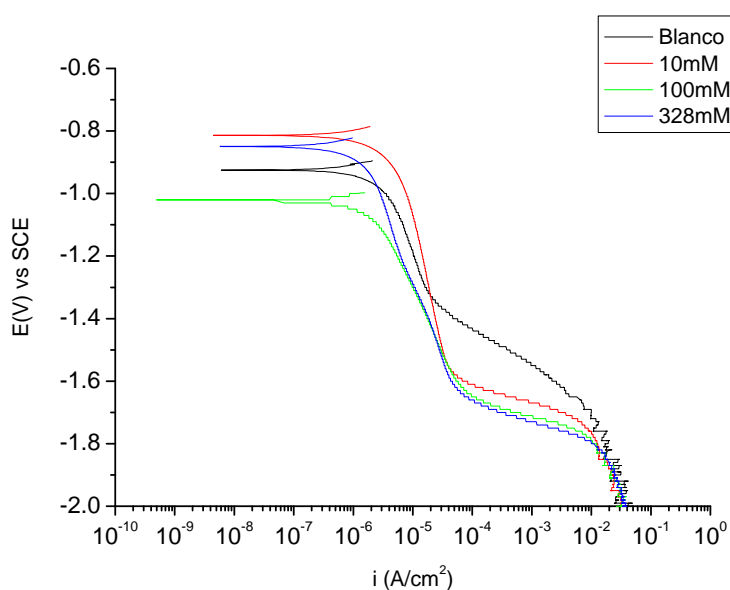


Figura 4.19 - Curvas de polarización catódicas sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en Na_2SO_4 0,5M con diferentes concentraciones de NaVO_3 .

En general se puede indicar que una mayor concentración de inhibidor no implica una mayor protección en ambos electrolitos. La diferencia entre electrolitos se puede explicar en función de la agresividad de cada uno, donde la densidad de corriente en ausencia de inhibidor es el doble en NaCl ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) que en Na_2SO_4 ($6,7 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), para un mismo tiempo de exposición. La susceptibilidad a la corrosión del Al 1050 es mayor en NaCl que en Na_2SO_4 , ya que la agresividad de los iones Cl^- es mayor que la de los iones SO_4^{2-} , favoreciendo el proceso de corrosión por picadura.

4.2.1.5 B) Inhibición del extracto acuoso del pigmento en diferentes electrolitos.

Para obtener más información sobre el mecanismo de actuación de estos pigmentos, resulta interesante estudiar el poder inhibidor que presentan los contraiones

que se liberan en el intercambio iónico producido tras el contacto con un medio agresivo, simulando el proceso de lixiviación que sufriría el pigmento anticorrosivo una vez que se encuentra formando parte de un recubrimiento de pintura, tras el paso del agente agresivo a su través hacia la interfase metal/recubrimiento.

La Figura 4.20 muestra valores muy similares de i_{corr} en todas las curvas de polarización catódica representadas. Sin embargo, se observa la reducción de la i_L en torno a un orden de magnitud con respecto al blanco en NaCl 0,5M, para el metal en contacto con el extracto acuoso del pigmento HT-V durante 30 minutos y 1 día. Esto indica que la inhibición que proporcionan los iones liberados por el pigmento se alcanza al principio y se mantiene con el tiempo.

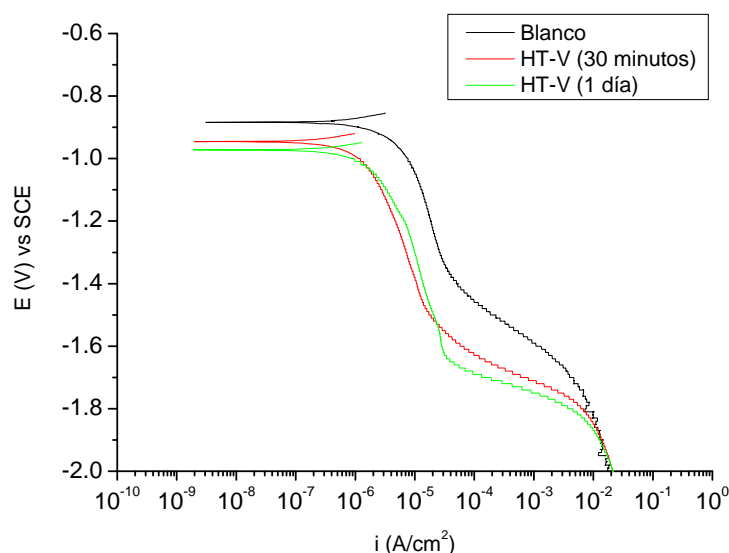


Figura 4.20- Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos y 1 día de inmersión en NaCl 0,5M con el extracto acuoso del pigmento HT-V.

Se observan similares curvas de polarización en la Figura 4.21, con presencia de inhibidor a 30 minutos y 1 día, en Na₂SO₄ 0,5M. Esto podría indicar que el efecto inhibidor no varía con el tiempo, al igual que en el caso de NaCl. Sin embargo, las curvas de polarización obtenidas con los blancos a los dos tiempos ensayados, son muy diferentes. El blanco tras 30 minutos presenta un valor de i_L muy similar al obtenido con HT-V, por lo que la presencia de inhibidor no significa una mayor protección a ese tiempo. Sin embargo, comparando el blanco tras 1 día con la curva HT-V, a un mismo tiempo, se observa como el valor de i_L es mayor en torno a un orden de magnitud ($3,2 \cdot 10^{-5}$ A/cm² frente a $5,5 \cdot 10^{-6}$ A/cm²), lo que indica que con el tiempo de ensayo aumenta la velocidad de corrosión del metal en ausencia de inhibidor, mientras se

mantiene un bajo valor de i_L en presencia de inhibidor. Esta diferencia observada con el tiempo, puede ser debida a la baja agresividad que presenta el Na_2SO_4 como electrolito, ya que se necesita más tiempo para incrementar la velocidad de corrosión, y por lo tanto, también para apreciar el efecto del inhibidor. Sí se observa en común para ambos electrolitos y los dos tiempos, que el valor de i_L se mantiene constante cuando está presente el extracto acuoso del pigmento HT-V.

Las curvas de polarización anódica de un metal pasivable proporcionan información sobre: el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de pasivación (i_{pass}), definida como el valor de densidad de corriente antes de la ruptura, el potencial de picadura (E_{pit}), potencial al cual se rompe la pasivación y se dispara el valor de densidad de corriente en la curva de ida, y sobre el potencial de repasivación (E_{rp}), el cual se define como el valor del potencial de retorno que intersecta con la curva de ida.

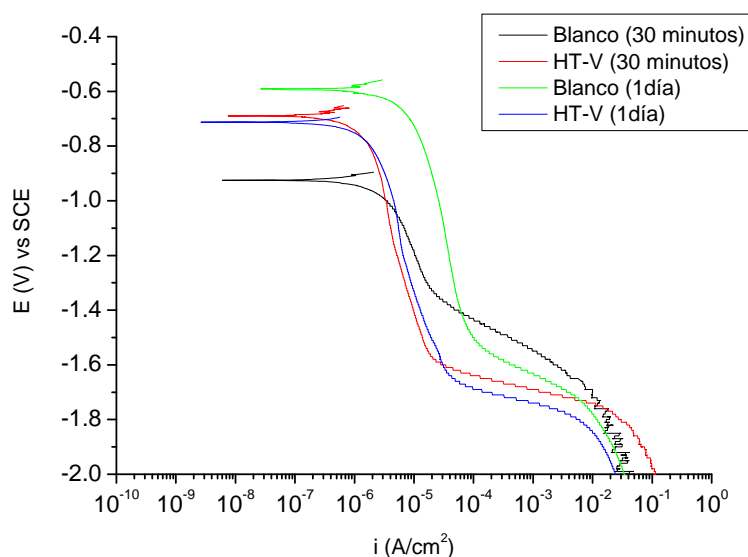


Figura 4.21 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos y 1 día de inmersión en Na_2SO_4 0,5M con el extracto acuoso del pigmento HT-V.

Las curvas de polarización anódica en Na_2SO_4 apenas varían en presencia o ausencia de inhibidor, ya que mantiene e incluso estabiliza la pasivación del metal debido a su baja agresividad, por ello sólo se mostrarán las curvas obtenidas con NaCl 0,5M.

Comparando la curva de polarización con y sin inhibidor, la Figura 4.22 muestra que hay un ligero desplazamiento a potenciales más nobles del E_{corr} (de -0,90 V a -0,87 V), al igual que del E_{pit} (de -0,742 V a -0,724 V). Esto indica que prácticamente la

diferencia entre E_{corr} y E_{pit} , se mantiene constante en ambos casos, no aumentando el rango de potencial de la zona pasiva. En cuanto al valor de i_{pass} , se observa un descenso en presencia de inhibidor (de $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ a $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), mientras que el valor de E_{rp} es de -0,720 V con HT-V frente a -0,756 V sin inhibidor. El rango entre E_{corr} y E_{rp} , el cual informa sobre el rango de inmunidad a la corrosión por picadura, se mantiene constante, lo que indica en ambos casos que la presencia de inhibidor no afecta a la zona pasiva. El pequeño descenso en el valor de i_{pass} indica que hay una ligera inhibición en presencia de HT-V, pero esta es mucho menos significativa que la inhibición catódica observada en la Figura 4.20.

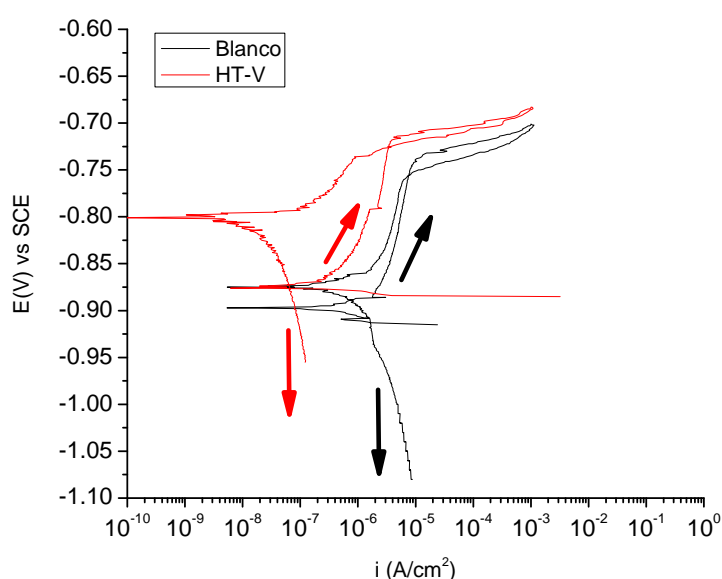


Figura 4.22 - Curvas de polarización anódicas sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,5M con el extracto acuoso del pigmento HT-V.

Como resumen se puede indicar que se observa una reducción en la cinética de la ORR en ambos electrolitos y a los dos tiempos ensayados, lo que indica que este inhibidor ejerce una protección estable con el tiempo.

4.2.1.5 C) Análisis de la superficie metálica mediante XPS después de su exposición al extracto acuoso del pigmento HT-V.

La superficie metálica fue estudiada por XPS, tras haber estado 6 h inmersa en el extracto acuoso del pigmento, utilizando NaCl 0,5M y Na_2SO_4 0,5M como electrolitos. Para ayudar a la interpretación de los resultados, también se realizó un estudio del pigmento en polvo. Se utilizó ZnCrO_4 como pigmento de referencia, debido a que mecanismo de inhibición es más conocido.

Tabla 4.7 - Valores de energía de ligadura (eV) del pigmento ZnCrO_4 en polvo.

E. Ligadura (eV)	Cr 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	O 1s
ZnCrO₄ (polvo)	580,1	1022,2	530,6 (55) y 531,8 (45)

Los resultados para el ZnCrO_4 en polvo se muestran en la Tabla 4.7. Los picos Cr 2p_{3/2} y Zn 2p_{3/2}, se ajustan a componentes centradas a 580,1 eV y 1022,2 eV, respectivamente, correspondientes a la presencia de compuestos de CrO_3 y ZnO [177, 178]. Para el pigmento HT-V (Tabla 4.8), los espectros de alta resolución del V 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2} y Al 2p corresponden a compuestos de V_2O_5 , ZnO e hidróxidos de aluminio [178-181] respectivamente. El espectro de alta resolución del O 1s en ambos pigmentos, se ajusta a dos componentes, dando valores de energía de ligadura correspondientes a los enlaces que presenta el oxígeno con los diferentes metales, presentes en cada pigmento. Con respecto al pigmento HT-V, el valor de energía de ligadura (532 eV) para el pico O 1s, es típico de compuestos de la familia de las montmorillonitas, mientras que la componente centrada a 74,4 eV del pico Al 2p posee un valor más próximo al hidróxido de aluminio [181], un poco alejado del valor de energía registrado para las montmorillonitas (74,8 eV) encontrado en la bibliografía [182].

Tabla 4.8 - Valores de energía de ligadura (eV) y relación metal/Al, del pigmento HT-V en polvo.

E. Ligadura (eV)	Al 2p	Cl 2p	O 1s	V 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}
HT-V (polvo)	74,4	198,7	530,3 (41) y 532,0 (59)	517,4	1022,2
Relación Me/Al	V/Al	Zn/Al	Cl/Al		
HT-V (polvo)	1,55	1,61	0,24		

Mediante XPS se ha obtenido también la siguiente información:

- El estado de oxidación del vanadio (V) en el pigmento sólido, que como se pudo comprobar en el apartado 4.2.1.2 por NMR, también presentaba el mismo estado de oxidación en solución tras el proceso de intercambio, al detectarse la presencia de diferentes especies de V^{5+} .
- La cantidad de vanadio en el compuesto es parecida a la de zinc, minimizando la presencia de carbonatos como anión en la estructura, aunque se observa la presencia de restos de cloro del proceso de síntesis.

- La relación obtenida Zn/Al de 1,61, indica que la proporción de estos elementos en el compuesto estaría entre 1,5 y 3,0, como se indicó en el apartado 4.2.1.3.

La Tabla 4.9 muestra los resultados de los análisis superficiales del metal tras haber sido expuesto 6h a NaCl 0,5M (blanco), y al extracto acuoso obtenido en este medio de los pigmentos ZnCrO_4 y HT-V, respectivamente. En el caso del blanco se observa que hay una gran cantidad de aluminio en % atómico. Según el valor de la energía de ligadura para el pico Al 2p (73,6 eV), este se encuentra como Al_2O_3 y/o hidróxidos principalmente [179, 183, 184]. El pico O 1s confirma la presencia de estos compuestos, con una componente centrada a 531,6 eV [178, 183]. En cuanto al espectro de alta resolución del Na 1s, la única componente está centrada a 1072,5 eV, que podría corresponder a la presencia de Na_2O , según datos de la bibliografía [185], aunque es posible la presencia también de NaCl, ya que el pico Cl 2p presenta una componente centrada a 199,1 eV, asignada a este compuesto [186].

Si se comparan las diferencias del blanco con respecto a la superficie metálica en contacto con el extracto acuoso del pigmento HT-V, el porcentaje atómico del aluminio disminuye (14,2%), mientras que el porcentaje de oxígeno aumenta (80,8%). Es importante destacar para la componente del pico Al 2p, la diferencia de valores de energía de ligadura con respecto del blanco: 73,0 eV en lugar de 73,6 eV. Esta diferencia puede indicar la formación de óxidos/hidróxidos de aluminio diferentes [187, 188]. Así, la energía de ligadura del espectro de alta resolución del O1s (531,1 eV), se puede asignar a una gran variedad de fases diferentes de óxido/hidróxido de aluminio [183, 189-191], así como a la presencia de un compuesto de vanadio (VOOH) [192]. La componente centrada a 516,6 eV en el pico V $2p_{3/2}$, también indica la presencia de este compuesto en forma de V_2O_5 [193]. Por lo tanto, el 1% de vanadio detectado provoca el aumento del % total de oxígeno, a pesar de la disminución del % de aluminio. Con respecto a la pequeña cantidad de sodio (1,3%) detectada, a diferencia del blanco, posee una componente centrada a 1071,5 eV, la cual se puede asignar a la presencia de Na elemental o NaCl de la solución inicial [178], aunque según el pico del Cl 2p con una componente centrada a 198,6 eV, el sodio puede corresponder fundamentalmente a NaCl [194]. Con respecto al Zn, no se detectó la presencia de este elemento en la superficie, a pesar de que está presente en el extracto acuoso del pigmento.

La superficie metálica expuesta al extracto acuoso del pigmento ZnCrO_4 , posee un porcentaje atómico de Al muy bajo (2,4%), mientras ese porcentaje para el Cl es

muy elevado (39,2%). Esto se puede explicar con el pico Cr 2p_{3/2}, que presenta dos componentes centradas a 576,3 eV y 578,6 eV, que indican la presencia de Cr₂O₃ y CrCl₃, respectivamente [195, 196]. Además, la componente centrada a 531,0 eV del pico O 1s, tiene un valor de energía correspondiente al compuesto Cr₂O₃ [177], confirmando la presencia de este compuesto en la superficie metálica. Las componentes de los picos Al 2p y O 1s, presentan energías de ligadura similares a la superficie expuesta al extracto HT-V, lo que indica la formación del mismo tipo de óxidos/hidróxidos de aluminio, pero en menor cantidad. Finalmente, se detectó un 2,5% de Zn en la superficie, el cual puede deberse a la formación de ZnO, de acuerdo a las energías de ligadura de los picos O 1s y Zn 2p_{3/2} [180].

Tabla 4.9 - Valores de % atómico y de energía de ligadura (eV) de los diferentes elementos presentes en la superficie de Al 1050, tras haber sido expuesto durante 6h a NaCl 0,5M (blanco) y al extracto acuoso obtenido en este medio de los pigmentos ZnCrO₄ y HT-V, respectivamente.

% Atómico	Al	Na	O	Cl	V	Zn	Cr
Blanco	16,7	5,7	68,3	9,3			
ZnCrO₄	2,4	-	50,4	39,2		2,5	5,5
HT-V	14,2	1,3	80,8	2,7	1,0	-	
E. Ligadura (eV)	Al 2p	Na 1s	O 1s	Cl 2p	V 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}
Blanco	73,6	1072,5	531,6	199,1			
ZnCrO₄	73,0	-	531,0	198,6		1021,3	576,3 (37) y 578,6 (63)
HT-V	73,0	1071,5	531,1	198,6	516,6	-	

La Tabla 4.10 muestra los resultados de los análisis superficiales del metal tras 6h de exposición en Na₂SO₄ 0,5M (blanco), y en el extracto acuoso obtenido en este medio de los pigmentos ZnCrO₄ y HT-V, respectivamente. Los valores obtenidos en presencia de este electrolito presentan peculiaridades con respecto al electrolito de NaCl. Una de ellas es la presencia de 2 componentes centradas a 72,3 eV y 73,8 eV para el pico Al 2p en el blanco, que son debidas a la presencia de Al metálico y de óxido/hidróxido de aluminio, respectivamente [178, 184, 197]. La otra peculiaridad es la posible presencia de Na₂SO₄ en la superficie, ya que tanto la componente del pico S 2p centrada a 168,4 eV y la componente del pico Na 1s centrada a 1071,8 eV, pueden indicar la presencia de este compuesto [178]. La energía de ligadura del oxígeno, es

idéntica a la obtenida en el blanco de NaCl, correspondiente por tanto a la formación de similares productos de corrosión del metal base.

Tabla 4.10 - Valores de % atómico y de energía de ligadura (eV) de los diferentes elementos presentes en la superficie de Al 1050, tras haber sido expuesto durante 6h a Na₂SO₄ 0,5M (blanco) y al extracto acuoso obtenido en este medio de los pigmentos ZnCrO₄ y HT-V, respectivamente.

% Atómico	Al	Na	O	S	V	Zn	Cr
Blanco	26,9	0,8	70,8	1,5			
ZnCrO₄	1,8	9,1	72,1	12,3		2,5	2,2
HT-V	22,4	1,4	72,9	2,5	0,8	-	
E. Ligadura (eV)	Al 2p	Na 1s	O 1s	S 2p	V 2p _{3/2}	Zn 2p _{3/2}	Cr 2p _{3/2}
Blanco	72,3 (23) y 73,8 (77)	1071,8	531,6	168,4			
ZnCrO₄	73,6	1071,5	531,0	168,5		1021,0	576,5 (34) y 578,8 (66)
HT-V	71,8 (21) y 73,6 (79)	1071,6	531,6	169,2	516,6	-	

El análisis de la superficie expuesta al extracto acuoso del pigmento HT-V, muestra que el pico Al 2p presenta dos componentes centradas a 71,8 eV y a 73,6 eV, pudiéndose atribuir la componente de menor energía de ligadura a aluminio metálico [187], mientras que la de mayor energía corresponde a óxido/hidróxido de aluminio, como se observó anteriormente. Los porcentajes atómicos de aluminio (22,4%) y oxígeno (72,9%), han aumentado y disminuido, respectivamente, con respecto a los del blanco, indicando la formación de menos productos de corrosión del aluminio. Además, se detecta un 0,8% de vanadio, cuya componente está centrada a 516,6 eV para el pico V 2p_{3/2}, indicando la presencia de V₂O₅, al igual que el caso anterior con NaCl como electrolito [193]. El espectro de alta resolución del O 1s presenta una componente centrada a 531,6 eV, aunque la presencia de un hombro en dicho espectro podría ajustarse con otra componente de menor energía, la cual podría corresponder a la presencia de compuestos de vanadio. La componente del pico S 2p centrada a 169,2 eV, indica la presencia de SO₄²⁻ [198], lo cual se justifica también con la componente centrada a 1071,6 eV del pico Na 1s [178].

Finalmente, los resultados con ZnCrO_4 en Na_2SO_4 0,5M muestran, al igual que en NaCl 0,5M, que el pico del O 1s está centrado a 531,0 eV. Esto vuelve a indicar la presencia de Cr_2O_3 , que se confirma con el pico Cr 2p_{3/2}, el cual presenta 2 componentes centradas a 576,5 eV y 578,8 eV, indicando la presencia de Cr_2O_3 y Cr^{3+} en forma de hidróxido hidratado, respectivamente. La componente centrada a 73,6 eV del pico Al 2p y la presencia de tan sólo 1,8% de aluminio, refleja que una pequeña cantidad de óxido/hidróxido de aluminio es detectada superficialmente, lo que indica la presencia de una capa principalmente de óxidos/hidróxidos de Cr^{3+} sobre el metal. La presencia de sulfatos cubriendo el resto de la superficie metálica, se justifica con el alto porcentaje de azufre (12,3%), con su componente centrada a 168,5 eV en el pico S 2p, junto a la gran cantidad de sodio (9,1%), con su componente centrada a 1071,5 eV en el pico Na 1s [177, 178]. Es interesante destacar la gran cantidad de sulfato sódico acumulado en la superficie metálica expuesta al extracto acuoso del ZnCrO_4 , a diferencia de las otras dos superficies (blanco y HT-V), donde se detectaron pequeñas cantidades.

Como resumen de los resultados mostrados anteriormente, se puede indicar que el extracto acuoso del pigmento HT-V, provoca como principal efecto la formación de productos de corrosión del aluminio con energía de ligadura diferente, aunque también se observa la presencia de vanadio sobre el metal expuesto. Además, no se observó Zn en la superficie metálica, a diferencia del metal expuesto al extracto acuoso del pigmento ZnCrO_4 (Tabla 4.9 y Tabla 4.10), aunque hay que indicar que la cantidad de zinc en solución es unas 10 veces mayor en este segundo caso [199].

4.2.1.5 D) Inhibición del extracto acuoso del pigmento con el pH.

En este apartado se pretende estudiar el efecto del pH sobre el poder inhibidor del extracto acuoso del pigmento, al igual que el efecto que pueda provocar la disminución de la agresividad del electrolito a una concentración de 0,05M.

La Figura 4.23 muestra curvas de polarización catódica realizadas a diferente pH. Para intentar minimizar un posible enmascaramiento del efecto inhibidor (extracto acuoso del pigmento HT-V) con el cambio del pH, se realizó un ensayo sin inhibidor (blanco), como se puede ver en la Figura 4.23 a), b) y c). Por su parte, la Figura 4.23 d) muestra el valor de i_L para cada valor de pH. Se observan valores muy similares de i_{corr} , si se compara cada curva con inhibidor con la curva del blanco a cada pH ensayado. Si se comparan los valores de i_L , nuevamente se observa una disminución de la cinética de la ORR a cada valor de pH, incluido a pH 3,5, donde a diferencia de otro pH, el

potencial de corrosión se desplaza hacia potenciales más nobles comparado con el potencial del blanco. A ese valor ácido de pH, los decavanadatos se encuentran como especie predominante en la solución, lo que indica que estos también presentan inhibición catódica al metal. Por lo tanto, la presencia de inhibidor disminuye la ORR, sin embargo, aumenta la formación de hidrógeno, ya que la densidad de corriente obtenida para la reducción de H^+ es mayor con el extracto acuoso del pigmento HT-V como electrolito.

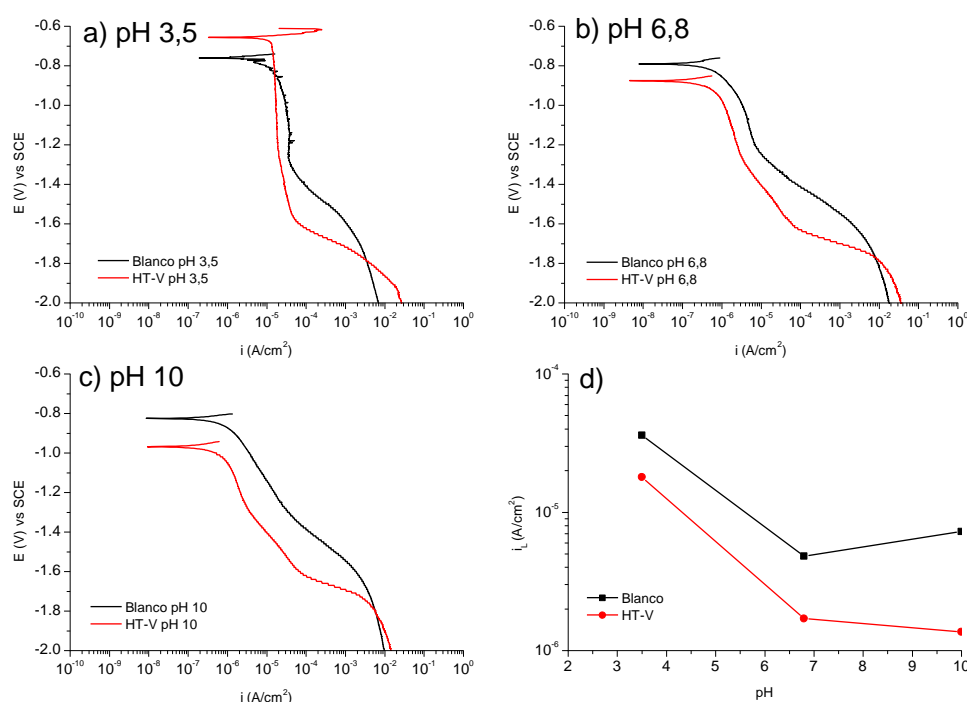


Figura 4.23 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,05M (blanco) y en el extracto acuoso del pigmento HT-V: a) pH 3,5; b) pH 6,8 y c) pH 10. d) Variación del valor de i_L con el pH.

La Figura 4.24 a), b) y c) muestra las curvas de polarización anódica realizadas a diferente pH, en presencia y ausencia de inhibidor. Comparando las curvas de polarización con y sin inhibidor, se observa que hay un desplazamiento hacia potenciales más negativos (de unos 100 mV a pH 6,8 y de casi 200 mV a pH 10), mientras que hay un desplazamiento a potenciales más nobles a pH 3,5 (en torno a 150 mV). Además, en este último caso, la presencia de inhibidor genera un efecto negativo, ya que no se observa ninguna zona pasiva, por lo que en lugar de mejorar las propiedades inhibidoras, acelera el proceso de corrosión del metal. Una situación más usual se puede observar a los otros dos valores de pH, con la presencia de inhibidor en

el medio. Así, a pH 6,8 la presencia de inhibidor apenas modifica los valores de E_{rp} y E_{pit} con respecto al blanco, aunque se aumenta el rango de potencial entre el E_{corr} y E_{pit} . Una situación similar se observa a pH 10, donde el E_{pit} tiene un valor menos negativo que el blanco y donde el intervalo de potencial entre el E_{corr} y E_{pit} es aún mayor que a pH 6,8. Estos resultados muestran diferencias gracias al efecto del inhibidor, aunque también hay que indicar el aumento del valor de i_{pass} a pH 6,8 y pH 10.

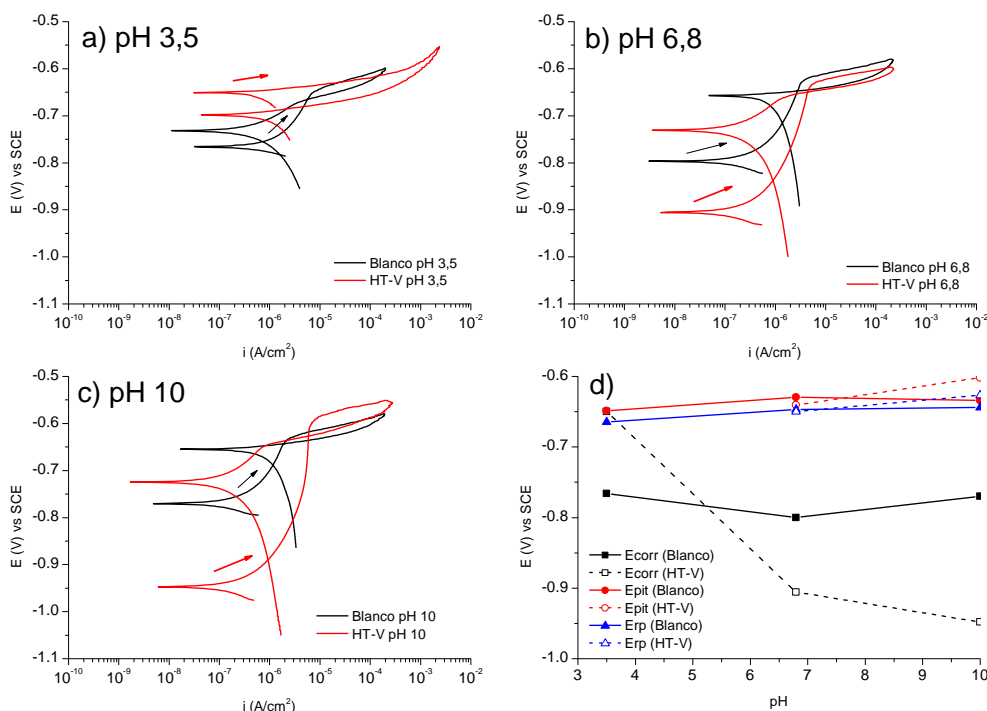


Figura 4.24 - Curvas de polarización anódica sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,05M (blanco) y en el extracto acuoso del pigmento HT-V: a) pH 3,5; b) pH 6,8 y c) pH 10. d) Variación de los diferentes potenciales (E_{corr} , E_{pit} y E_{rp}) con el pH.

Finalmente, se puede concluir que la presencia de inhibidor provoca una reducción en la cinética de la ORR y una variación del E_{corr} , pero no afecta a los valores del E_{pit} y del E_{rp} . Los resultados también muestran que la presencia de inhibidor provoca una disminución de i_L a pH neutro y básico un orden de magnitud mayor que a pH ácido, debido a las diferentes especies de vanadato predominantes en cada caso.

4.2.2 SÍLICE/CALCIO (Si/Ca).

El Si/Ca es un compuesto que pertenece a la familia de pigmentos denominados de intercambio iónico. Entre otras diferencias con relación al pigmento HT-V, la naturaleza y el tipo de intercambio (catiónico) que presenta son diferentes.

4.2.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

El pigmento Si/Ca presenta la fórmula empírica $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, así como las moléculas de agua presentes. Varias han sido las técnicas utilizadas para realizar una caracterización completa del pigmento Si/Ca: XRD, FTIR, FRX, SEM y EDAX.

De acuerdo con la bibliografía, este pigmento puede englobarse dentro de la familia de los silicatos de calcio hidratados (C-S-H), que son compuestos estructuralmente muy complejos y con estructuras desde semicristalinas hasta amorfas [97]. Sin embargo, mediante XRD se comprobó que el compuesto Si/Ca no presenta fases cristalinas (Figura 4.25), lo que indica que posiblemente su procedencia sea de diferente naturaleza.

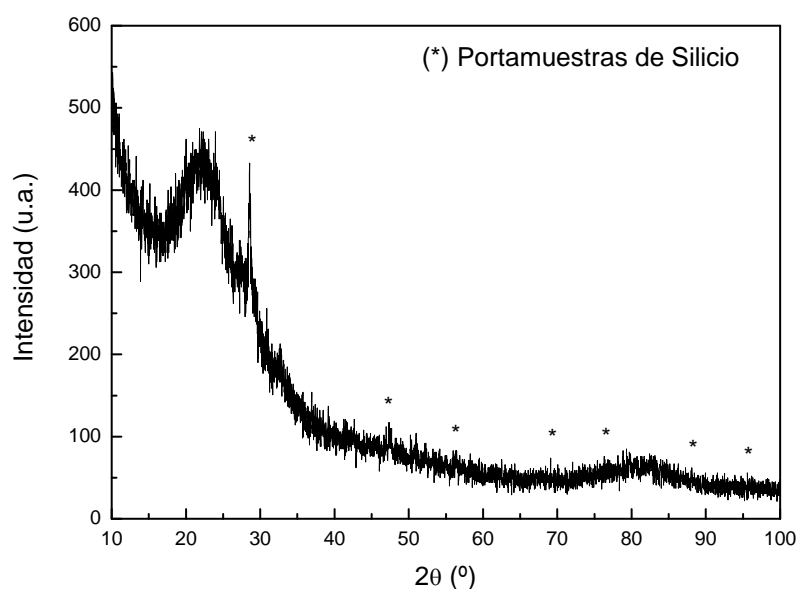


Figura 4.25 - Difractograma de rayos X del pigmento Si/Ca.

Para poder caracterizar la fase amorfa, se obtuvo el espectro de FTIR, mostrado en la Figura 4.26. Las bandas más intensas a 1087 , 799 y 466 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de los enlaces Si-O, mientras que las que aparecen a 3517 y 1647 cm^{-1} corresponden al H_2O :

- La banda a 3517 cm^{-1} corresponde a la vibración de las tensiones ν (O-H), debido a la presencia de agua en el compuesto. Al tratarse de una banda ancha, es probable que valores mayores de 3540 cm^{-1} correspondan a puentes de hidrógeno entre enlaces Si-O y moléculas de agua [200].

- La banda a 1647 cm^{-1} se podría asignar a la deformación O-H del agua molecular presente. Para confirmarlo se podría calentar el pigmento a 800°C , y ver si se observa la aparición dichos picos o si desaparecen, como se hizo para este mismo pigmento en la bibliografía [38]. Algunos autores encontraron la banda Ca-O entre 1460 y 1700 cm^{-1} , aunque el compuesto estudiado no presentaba agua en su composición, por lo que fue fácil su identificación [201]. Las bandas de absorción del Ca no fueron detectadas para este mismo compuesto por otros autores, debido probablemente a la baja concentración que presenta y a su enmascaramiento por la presencia de bandas debidas al agua [46].
- La banda más intensa se encuentra a 1087 cm^{-1} y es debida a la tensión asimétrica Si-O-Si, característica de la presencia de SiO_2 . La presencia de un hombro de gran intensidad a 1123 cm^{-1} puede deberse al acoplamiento de varios modos de movimiento, aunque hay varias explicaciones para su justificación, una de ellas relativa a la presencia de modos de vibración para la tensión asimétrica, dependiendo si la vibración de los átomos de O adyacentes está en fase o fuera de fase (180°) [202].
- La banda poco intensa que se encuentra a 798 cm^{-1} es debida a la tensión simétrica del enlace Si-O.
- Finalmente, la banda intensa que aparece a 466 cm^{-1} se debe al movimiento de deformación fuera del plano del enlace Si-O.

Acorde con estos resultados, algunos autores han concluido que el pigmento es una matriz de sílice amorfa, y no realmente un silicato cálcico [46]. Sin embargo, esta afirmación, se podrá valorar más adelante, cuando se disponga de mayor información sobre el comportamiento de este pigmento en diferentes medios.

Para conocer la composición del pigmento, se realizó un análisis mediante FRX. En función de los resultados obtenidos (Tabla 4.11), se obtuvo una relación Ca:Si de 0,145:1. Para estimar las moléculas de agua presentes, se calculó la pérdida total de masa entre 50 y 800°C , mediante análisis termogravimétrico, obteniendo un 13,6 % de pérdida, que equivale a 4,6 moléculas de agua. También se obtuvo el porcentaje atómico de los componentes por EDAX, determinando una relación Ca:Si de 0,109:1, para poder compararlo con resultados de la bibliografía. Los valores obtenidos de Ca y Si por EDAX son menores, siendo también menor la relación Ca:Si final. Si se realiza una

media de los resultados de ambas técnicas, la fórmula del pigmento comercial empleado en este estudio sería aproximadamente $0,127\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 4,6\text{H}_2\text{O}$, algo menor que la relación Ca:Si de 0,133:1 obtenido por Armstrong et al. [38].

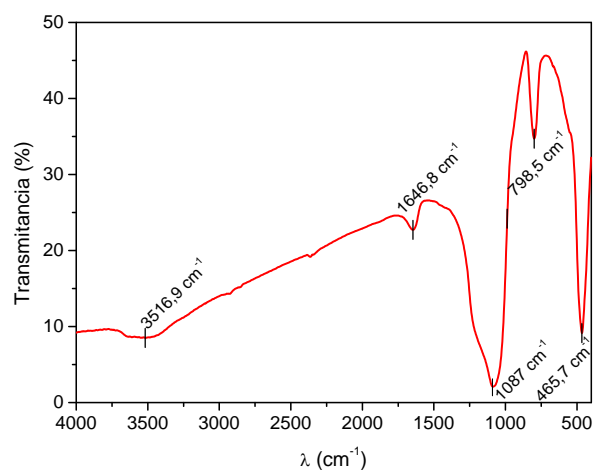


Figura 4.26 - Espectro FTIR del pigmento Si/Ca.

Tabla 4.11 - Resultados de % atómico de los componentes del Si/Ca por FRX y EDAX.

Elementos	% (FRX)	% (EDAX)
O	56,29	63,90
Si	36,67	32,56
Ca	5,33	3,54
Otros	1,71	-

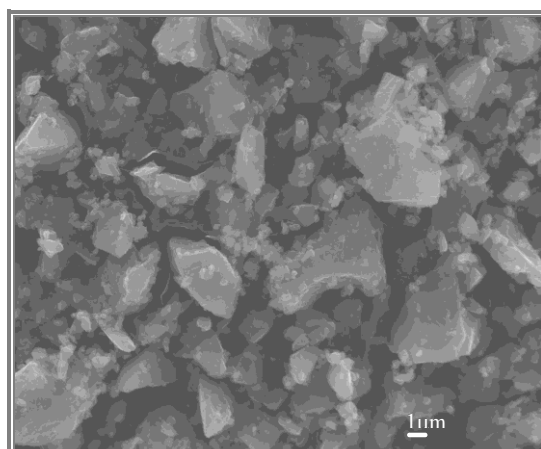


Figura 4.27 – Morfología y tamaño de las partículas de Si/Ca obtenidas por SEM.

Finalmente, se realizó un estudio por SEM de la morfología que presentan las partículas del pigmento Si/Ca. La Figura 4.27 muestra una distribución heterogénea de partículas, donde algunas presentan tamaños inferiores a $1\mu\text{m}$, aunque las partículas mayoritariamente poseen tamaños que oscilan entre 3 y $5\mu\text{m}$ de diámetro. El pigmento Si/Ca comercial tiene un tamaño de partícula AC5 (según su ficha técnica), lo que queda confirmado con la presencia de partículas de $5\mu\text{m}$ en esta figura.

Como conclusión se puede indicar que el pigmento Si/Ca es un compuesto amorfo hidratado, con una proporción de sílice ocho veces mayor a su contenido en calcio.

4.2.2.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.

4.2.2.2 A) Estudio del potencial zeta con el pH.

Es conocido que el Si/Ca depende de la naturaleza ácida de la sílice (su componente mayoritaria), la cual tiene una superficie hidroxilada y por lo general exhibe un potencial zeta cero (PZC) entre pH 2 y 4. Para un $\text{pH} > \text{PZC}$, la superficie con los grupos hidroxílicos estará desprotonada, dejando una superficie con carga negativa, la cual puede ser compensada con contra-cationes intercambiables. Utilizando una base fuerte, como es el caso del hidróxido cálcico acuoso, se puede producir el pigmento Si/Ca [120]. El pigmento Si/Ca muestra un valor de PZC (Figura 4.28) en torno a pH 1. También se observa que el valor del PZ se mantiene negativo en todo el rango de pH, adquiriendo valores de -0,46 mV; -21,1 mV; -32,6 mV; -34,3 mV y -37 mV según el pH va aumentando de 1 a 11. Cuanto más negativo es el valor de PZ, más facilidad o capacidad de intercambiar cationes Ca^{2+} es posible, lo que ocurriría a pH alcalino.

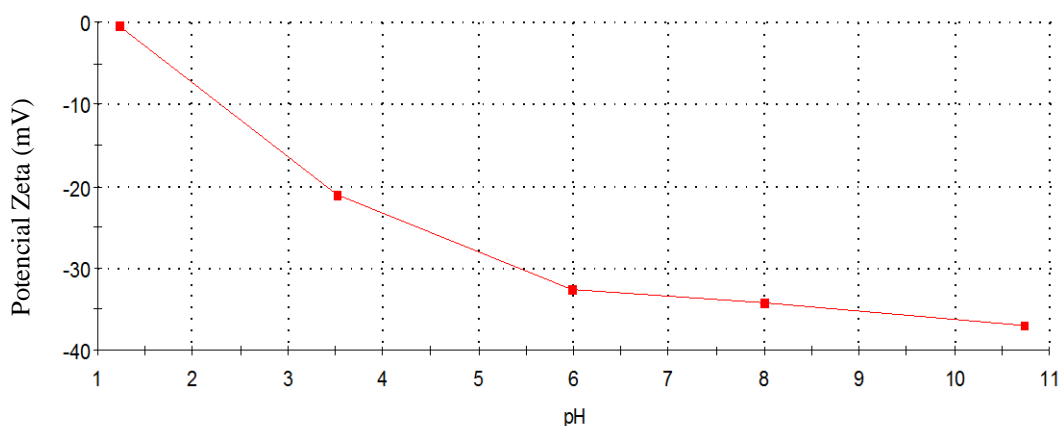


Figura 4.28 - Variación del valor de PZ con el pH para el pigmento Si/Ca en una solución de KCl 0,01 M.

En cuanto a la estabilidad de los coloides, esta se observa a $\text{pH} > 6$, mostrando un valor más negativo a -30 mV , mientras que para $\text{pH} < 6$ los coloides entran en el rango de inestabilidad. Por lo tanto, este pigmento presenta un valor de PZ negativo en todo su el rango de pH, debido principalmente a su capacidad de intercambio superficial de Ca^{2+} .

4.2.2.2 B) Concentración de iones en solución.

La capacidad de intercambio iónico del pigmento Si/Ca queda recogida en la Tabla 4.12. Como se puede observar, independientemente del $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de partida, se obtiene un pH básico entre 9,4 y 9,8. Esto indica la naturaleza básica que exhibe este pigmento.

Tabla 4.12 - Concentración de Ca^{2+} en solución para cada valor de pH del extracto acuoso del pigmento Si/Ca, en función de la disolución empleada.

	Si/Ca		
	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	pH_{final}	$[\text{Ca(II)}] \text{ mg/g}$
H₂O destilada	7,2	9,7	1,88
NaCl 0,5M	4,6	9,4	10,00
NaCl 0,5M	7,2	9,5	8,45
NaCl 0,5M	10,0	9,4	7,55
Na₂SO₄ 0,5M	4,6	9,8	12,38
Na₂SO₄ 0,5M	6,2	9,8	12,63
Na₂SO₄ 0,5M	10,0	9,8	11,88

La cantidad de Ca^{2+} obtenida en agua destilada, en ausencia de iones intercambiables en la solución, fue de $1,88 \text{ mg/g}$. Cuando se utiliza un electrolito como NaCl, la concentración de Ca^{2+} aumenta considerablemente, debido al intercambio con Na^+ y H^+ . Según aumenta el $\text{pH}_{\text{inicial}}$ se observa que la concentración de Ca^{2+} disminuye. Cuando se utiliza Na_2SO_4 como electrolito, se consigue aumentar la fuerza iónica y a su vez la cantidad de Ca^{2+} liberado para cada pH, por lo que una mayor fuerza iónica en el medio favorece la capacidad de intercambio de iones para este pigmento. Comparando ambos electrolitos (Na_2SO_4 con NaCl), se observa una variación similar con el pH, con

un descenso de la concentración de Ca^{2+} en solución según se aumenta el $\text{pH}_{\text{inicial}}$, aunque en dos de ellos ($\text{pH}_{\text{inicial}}$ 4,6 y 6,2) la concentración es prácticamente la misma. Esta disminución de la concentración puede ser debido, en ambos electrolitos, a que la cantidad de protones es menor según aumenta el pH, por lo que el intercambio aportado por los protones disminuye.

Como conclusión se puede decir que hay una mayor cantidad de Ca^{2+} liberada en Na_2SO_4 y que esta liberación está más favorecida a pH ácido.

4.2.2.2 C) Estudio del pigmento sólido.

La fase sólida del pigmento ha sido analizada una vez que ha estado en contacto con cada uno de los electrolitos utilizados. La Tabla 4.13 muestra la composición de los pigmentos por FRX, observándose las principales variaciones en el contenido en Ca, Si y O, aunque los valores de este último elemento son similares en todos los electrolitos. Para comparar el efecto del pH y del electrolito, se tendrá en cuenta la relación Si-Ca en todos los casos. Comparando respecto al pigmento inicial, se observa que se mantiene la relación en torno a 6,9 únicamente en el sólido que ha estado en contacto con H_2O . En NaCl a pH ácido la relación Si-Ca es mayor (7,9), debido principalmente al intercambio de iones calcio y a la liberación de estos a la solución (Tabla 4.12). Según aumenta el pH dicha relación se aproxima a la inicial, debido a la liberación de menos cantidad de calcio a la solución. Con respecto a los sólidos en Na_2SO_4 , estos presentan la mayor relación Si-Ca, principalmente por el mayor intercambio de calcio a la solución (Tabla 4.12) y menores cantidades de calcio en el sólido.

Se observa claramente el efecto del pH en la solubilidad del pigmento, ya que a pH 4,6 y pH 10, las composiciones en Ca y Si en ambos electrolitos, son menores que al pH intermedio, excepto para el sólido Si/Ca (Na_2SO_4) a pH 10. Aunque no se ha comentado anteriormente, la disolución del pigmento en función de cada electrolito, y la posible presencia de Si en solución, también afecta a la relación Si-Ca, disminuyéndola.

Además de la caracterización por FRX, se realizó un estudio por XRD y FTIR de los sólidos en NaCl y Na_2SO_4 . En el caso del NaCl no se observa ningún cambio significativo en ambos espectros, por lo que los procesos de intercambio y disolución son los que ocurren al sólido en este electrolito. Sin embargo, se observan resultados diferentes en el sólido expuesto a Na_2SO_4 , donde el difractograma de XRD indica la aparición de nuevas fases cristalinas (Figura 4.29):

Tabla 4.13 - Composición química obtenida por FRX del pigmento sólido, antes y después de haber estado en contacto con diferentes electrolitos.

		Composición química (% peso)							Relación
Muestra	pH _{inicial}	Ca	Si	O	Na	H	S	Cl	Si-Ca
Si/Ca (inicial)	-	5,33	36,67	56,29	0	1,5	0	0	6,9
Si/Ca (Na₂SO₄)	4,6	2,60	25,56	63,72	3,1	3,9	1,01	0	9,8
	6,2	2,67	27,39	62,72	2,98	3,6	0,67	0	10,2
	10	3,45	30,80	59,78	2,42	2,7	0,85	0	8,9
Si/Ca (NaCl)	4,6	3,10	24,45	65,09	1,95	4,4	0	0,95	7,9
	7,2	3,78	27,05	62,76	1,63	3,8	0	1,01	7,2
	10	3,00	22,29	66,87	1,76	5,0	0	1,07	7,4
Si/Ca (H₂O)	4,6	3,64	25,55	66,31	0	4,5	0	0	7,1
	7,2	4,97	34,23	58,58	0	2,2	0	0	6,9
	10	3,46	22,69	68,63	0	5,2	0	0	6,6

- Sulfatos de calcio hemi-hidratados y di-hidratados, producidos por la reacción de los cationes calcio liberados por el pigmento y los aniones sulfato en solución, que de alguna manera quedan como precipitados en el pigmento.
- La formación del silicato de calcio CaSiO₃ (sulfawollastonita), lo que indica que se han producido transformaciones químicas en el pigmento sólido durante el contacto con Na₂SO₄.
- También se puede identificar un silicato hidratado de sodio e hidrógeno (Na₂H₂SiO₄·4H₂O). La reacción de intercambio de Ca²⁺ (que pasa a la solución), y la incorporación a la estructura de H⁺ y Na⁺, da lugar a la formación de dicha estructura y muestra nuevamente la capacidad de intercambio de estos pigmentos.
- También se puede observar una nueva fase identificada como Ca₃(Si₃O₈(OH)₂), debido a posibles transformaciones del sólido. La intensidad de sus picos es pequeña, lo que hace difícil distinguirla del compuesto amorfo mayoritario.

Los espectros de FTIR del pigmento Si/Ca obtenidos tras la inmersión en Na₂SO₄ a diferentes pH son muy similares al espectro del pigmento sin exponer en un medio agresivo (Figura 4.26), pero con ciertas diferencias, entre las que destacan la deformación de la banda a 1087 cm⁻¹ (correspondiente a la tensión asimétrica del enlace

Si-O-Si), y la aparición de un triplete con un máximo de absorción a una longitud de onda de 616 cm^{-1} (Figura 4.30). Ambos cambios son más pronunciados a pH 4,6 y pH 10, lo que nuevamente indica el efecto de esta variable sobre el pigmento sólido. La aparición de esa nueva banda a 616 cm^{-1} , relacionada con el enlace Si-O-Si, puede indicar la presencia de silicatos ($[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$), como se observó mediante XRD.

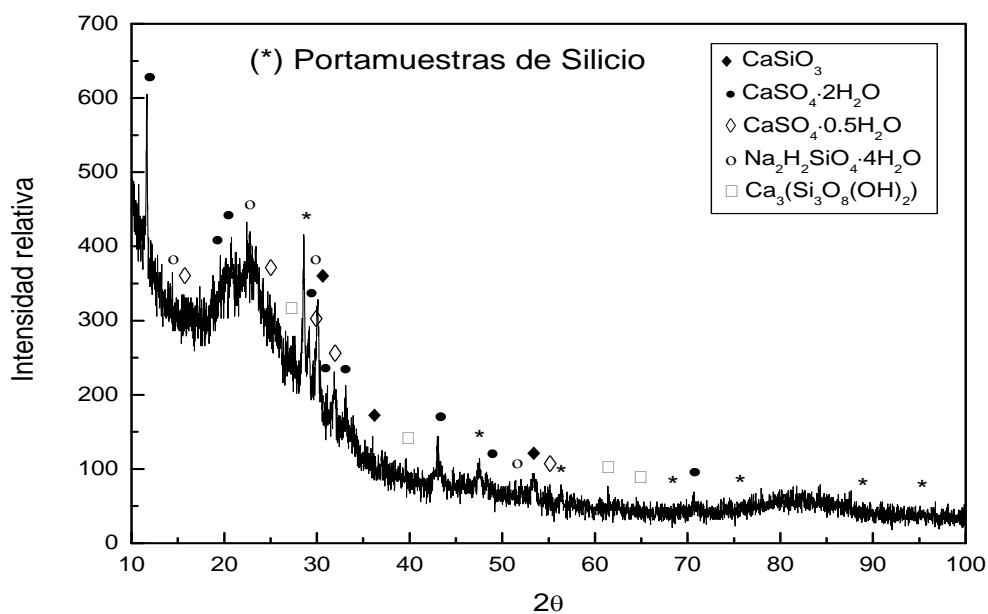


Figura 4.29 - Difractograma de rayos X del pigmento Si/Ca, tras haber estado expuesto a una solución de Na_2SO_4 a $\text{pH}_{\text{inicial}} 10$.

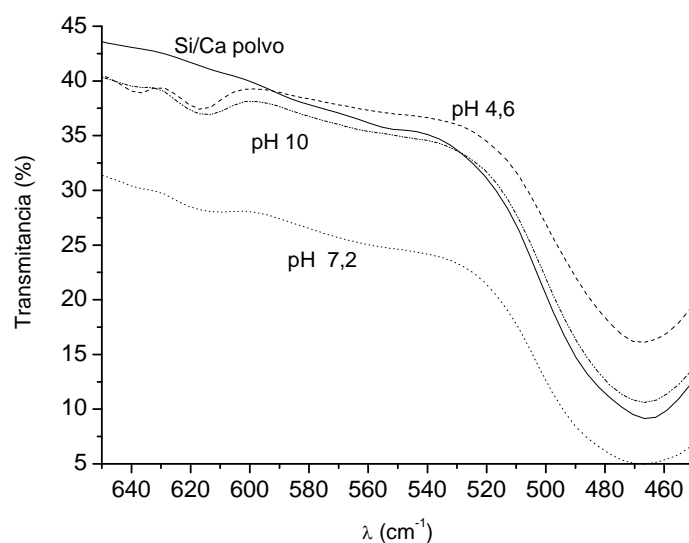


Figura 4.30 – Detalle del espectro de FTIR del pigmento Si/Ca a 616 cm^{-1} , antes (polvo sin exponer) y después de haber estado en contacto con Na_2SO_4 (a tres pH diferentes).

Finalmente, en los estudios DTA/TG se analizó la pérdida de masa de los pigmentos en ambos electrolitos. La Tabla 4.14 muestra cómo la pérdida de masa permanece constante en el caso del Na_2SO_4 , independientemente del pH, y tan sólo 1% más que el pigmento inicial, mientras que en NaCl la pérdida de masa aumenta según se disminuye el pH, siendo mayor de 1% con respecto al pigmento inicial en todos los casos. Esto indica que a pesar de que el NaCl posee una menor fuerza iónica que el Na_2SO_4 para la misma concentración, aumenta mucho más la solubilidad del Si/Ca.

Tabla 4.14 - Valores de pérdida de masa determinada para el pigmento Si/Ca, antes y después de estar expuesto a NaCl y Na_2SO_4 , a diferente pH.

	DTA/TG		
	pH _{inicial}	% Pérdida Masa (PM)	%PM - %PM ₀
Si/Ca (inicial)	-	13,5 (PM ₀)	-
NaCl 0,5M	4,6	18,2	4,7
NaCl 0,5M	7,2	16,6	3,1
NaCl 0,5M	10,0	15,2	1,7
Na₂SO₄ 0,5M	4,6	14,5	1
Na₂SO₄ 0,5M	6,2	14,5	1
Na₂SO₄ 0,5M	10,0	14,5	1

Como conclusión se puede extraer que hay una fuerte influencia del electrolito sobre este pigmento. El NaCl provoca una mayor disolución del pigmento al incrementar la pérdida de masa del mismo, mientras que el Na_2SO_4 provoca transformaciones y apariciones de nuevas fases cristalinas en el pigmento.

4.2.2.3 PROPIEDADES INHIBIDORAS.

Los ensayos en solución también se han realizado con el pigmento Si/Ca para intentar obtener mayor información sobre el mecanismo de inhibición. Para ello se han obtenido curvas de polarización utilizando diferentes concentraciones de calcio, y con el extracto acuoso del Si/Ca, respectivamente.

4.2.2.3 A) Inhibición de los iones calcio en NaCl 0,5M.

Se han obtenido diferentes curvas de polarización catódica utilizando diferentes concentraciones de calcio como inhibidor en NaCl 0,5M. Debido a la baja solubilidad de CaSO_4 en Na_2SO_4 0,5M, no se realizó el estudio en este electrolito, ya que se obtenían soluciones saturadas. Para poder comparar la cinética de reducción catódica, también se obtuvieron los valores de i_L a un potencial fijo de -1,1 V.

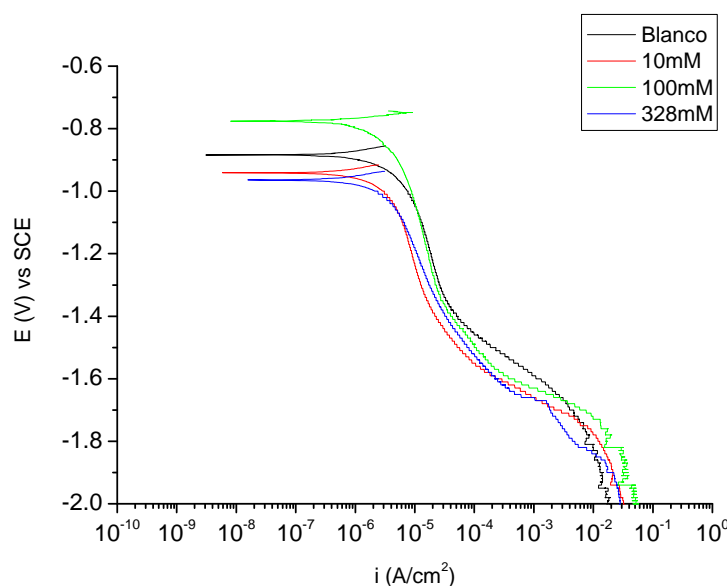


Figura 4.31 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,5M con diferentes concentraciones de CaCl_2 .

En la Figura 4.31 se muestran las curvas de polarización catódica realizadas en NaCl 0,5M con concentraciones de 10, 100 y 328 mM de CaCl_2 . Al igual que en los casos donde se estudió el NaVO_3 y el extracto acuoso del pigmento HT-V como inhibidores de la corrosión, no se observan variaciones del valor de i_{corr} cuando se añade diferentes concentraciones de calcio. El E_{corr} experimenta un aumento en la curva de concentración 100 mM de CaCl_2 comparada con la curva del blanco, aunque no presenta ninguna disminución en la i_L . Sin embargo, para las otras dos concentraciones de CaCl_2 hay un descenso en medio orden de magnitud del valor de i_L comparado con el blanco, limitando la cinética de la ORR. Además, en ambos casos el E_{corr} se desplaza hacia potenciales menos nobles, presentando un comportamiento característico de inhibidores catódicos. Los resultados también muestran que un aumento de la concentración de Ca^{2+} no se traduce en una disminución en la i_L , por lo que utilizando una concentración 10mM de CaCl_2 en disolución, sería suficiente para provocar un

efecto inhibitor en la ORR. No parece existir ningún efecto inhibitor con respecto a la reacción de reducción de H^+ , ya que la curva de polarización del blanco presenta el menor valor de densidad de corriente para el desprendimiento de hidrógeno.

Una conclusión obtenida es que con 10 mM de Ca^{2+} en solución es suficiente para disminuir la cinética en la ORR, mostrándose cierta inhibición por la presencia de este catión en disolución.

4.2.2.3 B) Inhibición del extracto acuoso del pigmento en diferentes electrolitos.

Según el mecanismo de inhibición propuesto para el pigmento Si/Ca, el poder inhibitor que presentan los contraiones que se liberan (Ca^{2+}) en el intercambio iónico producido tras el contacto con un medio agresivo, es un factor muy importante para reducir la velocidad de corrosión. Para obtener más información, se han realizado varias curvas de polarización (catódica y anódica) a diferentes tiempos, utilizando el extracto acuoso del pigmento como electrolito, en NaCl y Na_2SO_4 0,5M.

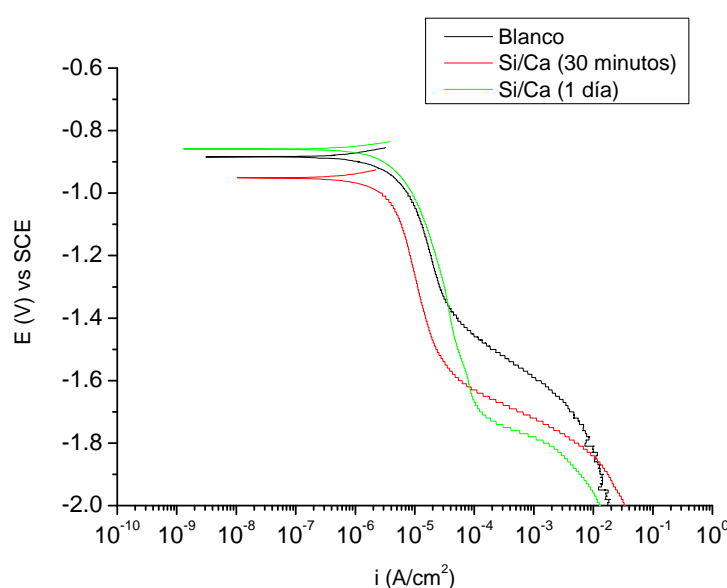


Figura 4.32 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos y 1 día de inmersión en NaCl 0,5M con el extracto acuoso del pigmento Si/Ca.

La Figura 4.32 muestra las curvas de polarización catódica realizadas tras 30 minutos y 1 día de exposición, respectivamente. Se obtuvieron valores muy similares de i_{corr} en todas las curvas, independientemente de la presencia o no de inhibitor, y únicamente se observó un ligero descenso del E_{corr} tras 30 minutos de exposición en el extracto acuoso. Con respecto al valor de i_L , se observa la reducción en medio orden de magnitud tras 30 minutos de exposición con respecto al blanco, mientras que no hay

diferencias tras 1 día de exposición, donde la cinética de la ORR es ligeramente superior a la del blanco. Además, el valor del E_{corr} tras un día es igual que el del blanco, señalando que ha dejado de producirse la inhibición. Esto indica que el efecto inhibitor se produce al poco tiempo de contacto del metal con el electrolito, y según aumenta el tiempo de exposición la cinética de la ORR es comparable a la del blanco. Es interesante indicar que tampoco parece haber ningún efecto inhibitor en la reacción de reducción de H^+ .

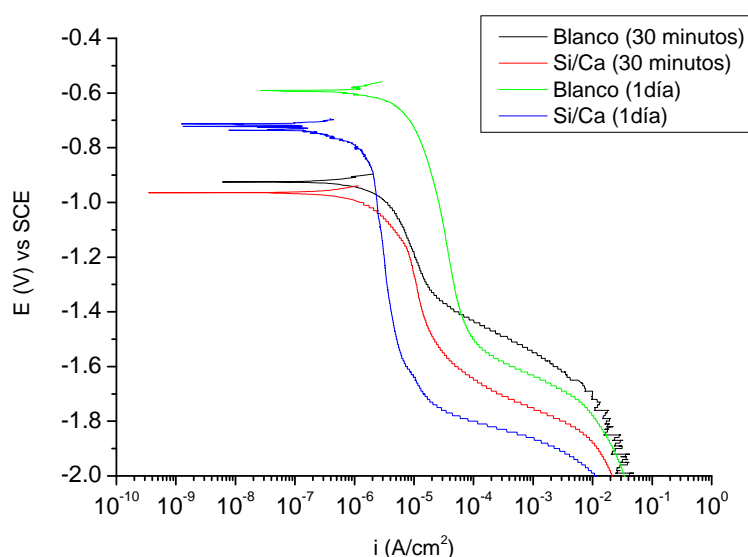


Figura 4.33 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos y 1 día de inmersión en Na_2SO_4 0,5M con el extracto acuoso del pigmento Si/Ca.

Las curvas de polarización catódica tras 30 minutos y 1 día en Na_2SO_4 0,5M, con ausencia y presencia del extracto acuoso del inhibidor, se muestran en la Figura 4.33. Comparando las curvas obtenidas a 30 minutos con y sin inhibidor, se observa que todos los parámetros electroquímicos estudiados (i_{corr} , E_{corr} , i_L) poseen valores muy similares, no apreciándose ningún efecto inhibitor. Sin embargo, si se comparan las curvas obtenidas tras 1 día, una importante diferencia es visible en las gráficas, ya que hay un descenso de 100 mV del E_{corr} , mientras que tanto la i_{corr} como la i_L disminuyen alrededor de un orden de magnitud. Este gran efecto inhibitor puede estar acentuado por la baja agresividad del electrolito. Además, se aprecia una disminución de la cinética de la reacción de reducción de H^+ , la cual no fue observada para el pigmento HT-V, lo que indica la estabilidad de la protección metálica.

Como conclusión general se puede destacar el efecto positivo que ejerce la presencia del extracto acuoso del pigmento Si/Ca, aunque éste no pueda ser observado a tiempos cortos en este electrolito.

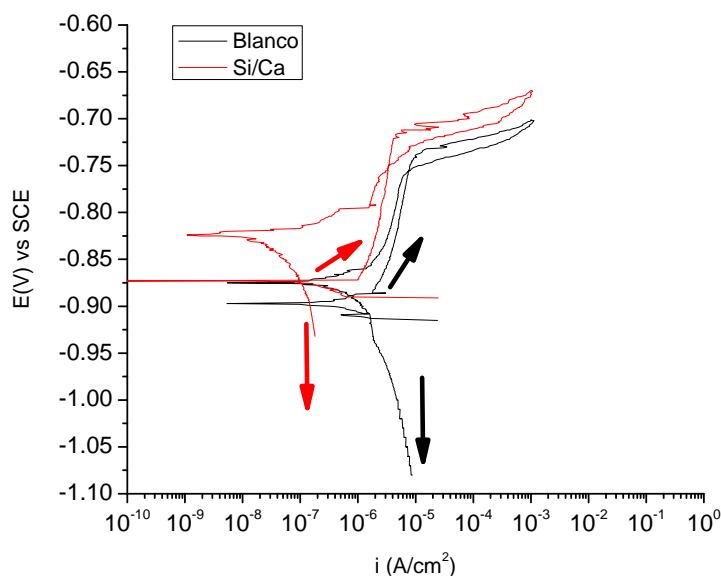


Figura 4.34 - Curvas de polarización anódica sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,5M con el extracto acuoso del pigmento Si/Ca.

La Figura 4.34 muestra las curvas de polarización anódica en presencia y ausencia del extracto acuoso del pigmento, observándose pequeñas variaciones de potencial si se comparan. Además, la diferencia entre E_{corr} y E_{pit} se mantiene constante en ambos casos, no aumentando el rango de potencial de la zona pasiva. Con respecto al valor de E_{tp} se observa que son muy similares, mientras que el valor de i_{pass} , disminuye a la mitad en presencia de inhibidor. Este pequeño descenso en el valor de i_{pass} indica que hay una ligera inhibición anódica en presencia de Si/Ca, al igual que ocurría con el pigmento HT-V, pero parece ser menos importante que la inhibición catódica estudiada anteriormente.

Como conclusión principal se puede indicar que el extracto acuoso del pigmento Si/Ca proporciona inhibición catódica en ambos electrolitos, aunque la protección desaparece tras 1 día de exposición en NaCl, mostrando una inestabilidad en su comportamiento anticorrosivo cuando hay presencia de iones Cl^- como agentes agresivos en el medio.

4.2.2.3 C) Análisis de la superficie metálica mediante XPS después de su exposición al extracto acuoso del pigmento Si/Ca.

El análisis del pigmento Si/Ca en polvo mediante XPS también se realizó a efectos comparativos. La Tabla 4.15 muestra las energías de ligadura de los elementos analizados, así como la relación Ca/Si. El pico Si 2p se ajusta a una componente centrada a 103,3 eV, que corresponde a la presencia de SiO₂ y enlaces Si-O, lo que estaría en concordancia con los resultados obtenidos en el capítulo de caracterización [179, 197, 203, 204]. El pico O 1s se ajusta a una componente a 532,9eV, que se corresponde con la presencia de sílice [182]. Conociendo la composición del pigmento, el pico Ca 2p_{3/2} aparece a una energía 0,3V mayor que la encontrada en la bibliografía para el CaO [178], debido posiblemente a que este elemento se encuentre formando otro tipo de enlaces con otros elementos. Además, es importante resaltar que la cantidad de calcio es pequeña con respecto al silicio, y además, parte de ese calcio superficial puede estar formando carbonatos, debido posiblemente a la adsorción de CO₂ atmosférico del compuesto. Esto se corrobora con la presencia de carbono como carbonato en el pigmento.

Tabla 4.15 - Valores de energía de ligadura (eV) del pigmento Si/Ca en polvo.

E. Ligadura (eV)	Si 2p	Ca 2p_{3/2}	O 1s	C 1s
Si/Ca (polvo)	103,3	347,6	532,9	289,8
Relación Atómica	Ca/Si	CO₃²⁻/Ca		
Si/Ca (polvo)	0,071	0,544		

Un estudio similar se ha llevado a cabo sobre la superficie metálica tras haber estado en contacto con el extracto acuoso del pigmento. La Tabla 4.16 muestra el % atómico y las energías de ligadura de los elementos analizados en la superficie metálica expuesta a NaCl 0,5M (blanco), y en el extracto acuoso del pigmento Si/Ca, respectivamente. En la superficie expuesta al extracto acuoso se observa la presencia de un 15,3% de Si, que en función de su energía de ligadura (102,0 eV) puede ser atribuido tanto a la presencia de aluminosilicatos como a la presencia de 2CaO·SiO₂. Este último caso correspondería a la presencia del pigmento en polvo disuelto adsorbido sobre la superficie metálica [179, 182, 205]. Sin embargo, la diferencia de 1,3 eV entre las energías de ligadura para el pico Si 2p del pigmento en polvo (Tabla 4.15) y de la

superficie del metal en contacto con el extracto Si/Ca (Tabla 4.16), indicaría diferentes estructuras de sílice o silicatos.

Para conocer mejor la naturaleza de los compuestos de Si presentes, se analizaron los espectros de alta resolución de los demás elementos. Así, el pico Al 2p se ajusta a una componente centrada a 73,4 eV, la cual presenta una disminución de 0,2 eV con respecto al mismo pico para el blanco. Esta variación indica que el aluminio puede encontrarse en forma de aluminosilicatos de sodio (NaAlSiO_4) en el metal expuesto al extracto acuoso [178, 206]. Además, la cantidad de aluminio en superficie (9,1%), disminuye alrededor de la mitad en presencia del extracto acuoso de Si/Ca con respecto al blanco, manteniéndose el porcentaje atómico de oxígeno. Por otra parte, la componente centrada a 530,6 eV del pico O 1s, posee una energía de ligadura menor en 1 eV al blanco, y además, este valor se puede asignar nuevamente a la presencia de aluminosilicatos de sodio y SiO_2 [178, 192]. Respecto a los otros dos elementos presentes, el pico Ca $2p_{3/2}$ fue ajustado a una componente centrada a 347,0 eV, la cual puede corresponder a la presencia de silicatos de calcio [178]. Además, el desplazamiento del pico Na 1s con respecto al mismo pico en el blanco, presenta ahora una componente centrada a 1071,5 eV, la cual puede indicar la presencia de aluminosilicatos de sodio, aunque en este caso también puede deberse a la presencia de NaCl [178, 206], como indica la presencia de un 5,6% obtenido del pico Cl 2p (198,7 eV) [207].

Tabla 4.16 - Valores de % atómico y de energía de ligadura (eV) de los diferentes elementos presentes en la superficie de Al 1050, tras haber sido expuesta durante 6h a NaCl 0,5M (blanco) y al extracto acuoso del pigmento, respectivamente.

% Atómico	Al	Ca	Na	O	Si	Cl
Blanco	16,7		5,7	68,3		9,3
Si/Ca	9,1	1,4	2,3	66,3	15,3	5,6
E. Ligadura (eV)	Al 2p	Ca $2p_{3/2}$	Na 1s	O 1s	Si 2p	Cl 2p
Blanco	73,6		1072,5	531,6		199,1
Si/Ca	73,4	347,0	1071,5	530,6	102,0	198,7

Toda esta información parece indicar que la presencia de compuestos de Si, ha evitado en gran medida la formación de la capa de óxido/hidróxido de aluminio característica del proceso de corrosión metálica, y además ha generado una capa de

aluminosilicatos, junto a la presencia de silicatos de calcio provenientes de la disolución del pigmento en polvo.

El estudio también fue llevado a cabo utilizando Na_2SO_4 como electrolito (Tabla 4.17). El pico Al 2p presenta una componente centrada a 74,0 eV, que se puede asignar a la presencia de óxido/hidróxido de aluminio, y también a la presencia de aluminosilicatos (Albita y Natrolita) [178, 179]. Comparando la superficie expuesta al extracto acuoso del pigmento Si/Ca con el blanco, se observa un descenso muy significativo del porcentaje de aluminio en superficie con el extracto acuoso (de 26,9 a 4,7%), lo que hace pensar en el descenso drástico de óxido/hidróxido de aluminio. Sin embargo, el porcentaje de oxígeno se mantiene muy similar en ambos casos, por lo que es importante explicar la causa de la presencia de oxígeno.

Tabla 4.17 - Valores de % atómico y de energía de ligadura (eV) de los diferentes elementos presentes en la superficie de Al 1050, tras haber sido expuesta durante 6h a Na_2SO_4 0,5M (blanco) y al extracto acuoso del pigmento, respectivamente.

% Atómico	Al	Ca	Na	O	Si	S
Blanco	26,9		0,8	70,8		1,5
Si/Ca	4,7	0,5	9,4	68,1	7,1	10,2
E. Ligadura (eV)	Al 2p	Ca 2p _{3/2}	Na 1s	O 1s	Si 2p	S 2p
Blanco	72,3 (23) 73,8 (77)		1071,8	531,6		168,4
Si/Ca	74,0	347,0	1071,7	529,9 (56) 531,5 (44)	101,4	169,1

El análisis del pico O 1s con el extracto acuoso del inhibidor se puede ajustar a dos componentes centradas a 529,9 eV y 531,5 eV. La primera componente puede deberse a la presencia del compuesto NaAlO_2 [197], mientras que la segunda componente aparece debido a la presencia de óxido/hidróxido de aluminio, aunque también puede asignarse a aluminosilicatos (caolinita) [182]. Analizando el pico Si 2p, ajustado a una componente centrada a 101,4 eV, se puede identificar como aluminosilicatos (sodalita) [182]. Además, tanto el Ca, con tan sólo 0,5% atómico, como el Na, con un 9,4% atómico, se pueden encontrar formando silicatos, en función de los valores de energía de ligadura de sus componentes [178], lo que indica la presencia de una capa de aluminosilicatos.

El aumento del % atómico de Na y S detectado se debe a la presencia de sulfatos, ya que analizando la componente del pico S 2p centrada a 169,1 eV, y la componente del pico Na 1s centrada a 1071,7 eV, como también ocurrió en la superficie metálica expuesta al extracto acuoso del pigmento HT-V (Tabla 4.10) [178, 198]. El alto % atómico de S y Na detectado con respecto al blanco indica la acumulación de sulfato en la superficie metálica.

A modo de resumen se puede destacar que el extracto acuoso del pigmento Si/Ca favorece la formación de aluminosilicatos sobre la superficie metálica en ambos electrolitos, observándose una mayor presencia de silicio que de calcio sobre la superficie metálica.

4.2.3 BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca).

4.2.3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

Tabla 4.18 - Composición química (% de óxidos) y pérdidas por calcinación (P.C.) de diferentes muestras de bentonita seca.

Óxidos	Bentonita-Na de Wyoming	Bentonita-Na sintetizada	Bentonita-Ca natural	Bentonita/Ca sintetizada
Al	23,84	17,72	14,64	20,66
Si	59,62	59,74	55,92	63,52
Na	1,67	1,81	0,48	0,27
K	0,67	0,46	0,55	0,68
Mg	1,87	2,1	2,65	2,27
Mn	0,05	0,05	0,03	0,12
Cr	0,13	-	0,04	0,05
Ni	0,08	0,06	0,06	-
Ti	0,21	0,38	0,54	0,16
Fe	7,21	5,2	8,12	6,61
Ca	0,64	0,61	1,26	5,17
Otros	6,09	15,56	16,02	0,50
Total (%)	102,08	103,69	100,31	100
P.C.	13,82	9,72	16,02	7,89

La composición del pigmento bentonita/Ca se determinó mediante FRX. La Tabla 4.18 muestra los resultados obtenidos para la bentonita/Ca sintetizada, junto a la composición de diferentes bentonitas encontradas en la bibliografía [208],

correspondientes a una bentonita-Na de Wyoming (misma bentonita utilizada en esta experimentación como precursora del producto final), una bentonita-Na sintetizada también en laboratorio, y una bentonita-Ca natural. La determinación del porcentaje de óxido obtenido para cada elemento en las bentonitas, permite calcular la cantidad de las especies minerales atribuibles a cada elemento, como se describe en la bibliografía [114].

Además de la composición, también se suelen determinar otras propiedades en las arcillas, como son la humedad, el pH, la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el contenido en carbono y materia orgánica (Tabla 4.19). Si se realiza una comparación entre los diferentes tipos de bentonitas con respecto a todas sus propiedades, se puede destacar:

- I. La bentonita-Na de Wyoming y la bentonita-Na sintetizada, muestran valores muy similares en todos los elementos, excepto para el Al, Fe y K, cuyo valor es mayor en la primera de ellas. Con respecto al Na, las cantidades presentes en cada compuesto son muy similares.
- II. La bentonita/Ca sintetizada en el laboratorio presenta un contenido cuatro veces superior en óxido de calcio (5,17%) que la bentonita-Ca natural (1,26%) y un menor % de óxido de sodio. Además presenta un mayor contenido en Si y Mn, y una menor cantidad de Fe y otros elementos.
- III. La bentonita-Na de Wyoming (comercial) frente a la bentonita/Ca, presenta una disminución considerable del % de óxidos de sodio, junto a un gran aumento en el % de óxidos de calcio. No hay diferencias significativas comparando el resto de elementos, destacando principalmente un aumento del 3% en Si y un descenso también del 3% en Al.
- IV. La bentonita/Ca sintetizada presenta el mayor contenido en carbono y materia orgánica, mientras que las demás bentonitas presentan valores similares. Ello no se corresponde con el valor más bajo (7,89%) obtenido en pérdida por calcinación, en el que influyen otras variables: sulfuros, agua, etc.
- V. Finalmente, un indicador importante de la activación de las bentonitas es la capacidad de intercambio catiónico (CIC), en vez de estimar el intercambio según la cantidad de Ca o Na presente. Por ejemplo, la bentonita-Ca Natural presenta una CIC de 88,28 meq/100g, con un 1,26 % CaO. Sin embargo, en la bibliografía se encuentra otra bentonita-Ca con 1,68 % CaO en su composición, que posee una CIC entre 31 y 52 meq/100g [209]. Esta diferencia evidente en la

CIC, a pesar de tener parecidos % CaO, ratifica la importancia de conocer este parámetro.

Tabla 4.19 - Humedad, contenido en carbono, materia orgánica, pH y capacidad de intercambio catiónico de las diferentes bentonitas.

Tipo	Humedad (%)	Contenido en carbono (%)	Materia orgánica (%)	pH	CIC (meq/100g)
Bentonita-Na de Wyoming	4,54	0,4	0,7	9,3	42,38
Bentonita-Na sintetizada	7,62	0,2	0,3	9,8	68,88
Bentonita-Ca natural	8,5	0,23	0,4	9,0	88,28
Bentonita/Ca sintetizada	8,89	1,24	4,54	9,1	-

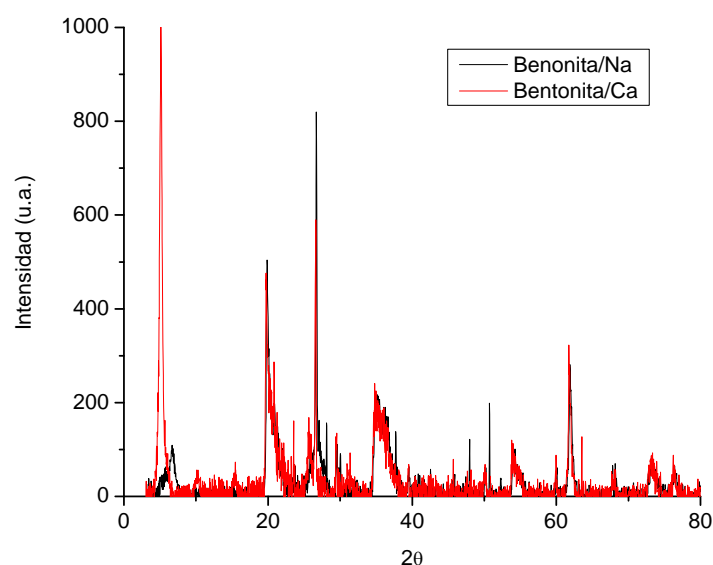


Figura 4.35 - Diffractograma de Rayos X de la bentonita/Ca sintetizada y de la bentonita-Na de Wyoming (precursora).

La Figura 4.35 muestra los difractogramas de la bentonita-Na de Wyoming y la bentonita/Ca. Ambos muestran una gran similitud de picos a lo largo de todo el espectro [208, 210]. Tras realizar el intercambio de cationes se observa un desplazamiento del plano basal (001) hacia valores menores de 2θ (desde 7° hasta 5°), siendo el pico con mayor intensidad para la bentonita/Ca lo que es característico de los minerales tipo

esmectita . La aparición de picos a 21° y 26° (2θ) en el difractograma, se corresponde con la presencia en la muestra de cuarzo, que está presente como impureza [208, 209].

Finalmente se estudió mediante SEM la morfología del compuesto. La Figura 4.36 muestra como principal característica agregados individualizados y dispersos de láminas de montmorillonita [209].

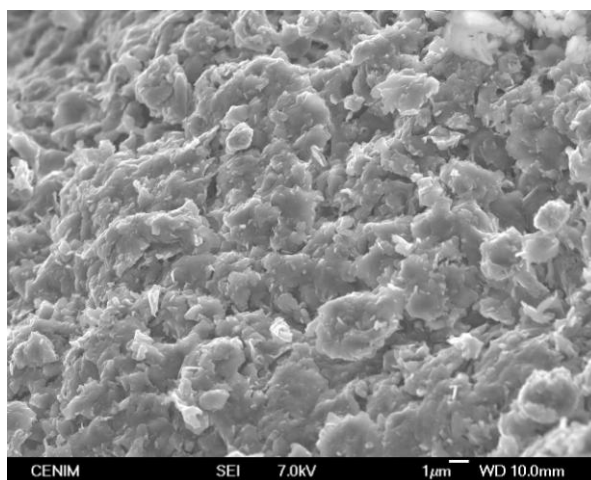


Figura 4.36 - Micrografía obtenida por SEM del pigmento bentonita/Ca.

Como conclusión de este apartado se puede indicar que se ha obtenido con éxito el pigmento bentonita/Ca mediante el procedimiento de síntesis utilizado.

4.2.3.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO.

En este trabajo, más que intentar conocer el porcentaje de los diferentes minerales (albita (Na), esmectita, caolinita, illita (K), clorita (K), etc. [114]), se pretende comprobar si se ha producido el intercambio de cationes Na^+ por cationes Ca^{2+} , y que el producto final obtenido corresponda a una bentonita cálcica activada, la cual mantenga su estructura y su capacidad de intercambio catiónico (como principal propiedad).

4.2.3.2 A) Estudio del potencial zeta con el pH.

El valor del PZ obtenido para el pigmento bentonita/Ca es negativo en todo el rango de pH estudiado, al igual que ocurría con el pigmento Si/Ca (apartado 4.2.2.2), por lo que no se pudo determinar el PZC. La Figura 4.37 muestra los valores de PZ de -26,5 mV, -28,6 mV, -33,8 mV, -32,9 mV y -30,6 mV, obtenidos a cada valor de pH (pH 1,2, pH 4,0, pH 7,1, pH 10,2 y pH 13). Como se observa a pH ácido, los valores de PZ están dentro del rango de inestabilidad (± 30 mV), mientras que a pH neutro y

básico, los valores de PZ son inferiores a -30 mV y por tanto están fuera del rango de inestabilidad. Además, se observa un aumento del PZ en las partículas a partir de pH 7, lo cual podría ser debido a la carga mostrada por la superficie de la arcilla, produciéndose una transferencia de protones de ésta al agua [211].

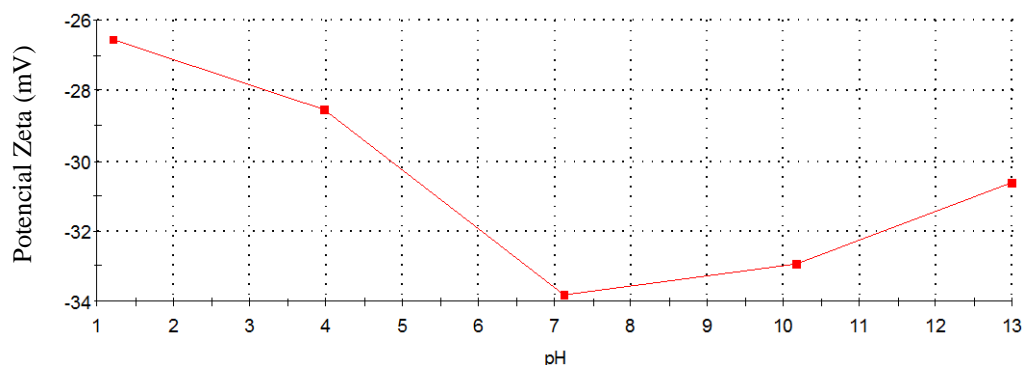


Figura 4.37 - Variación del valor de PZ con el pH de una solución de KCl 0,01 M para el pigmento bentonita/Ca.

Comparando los resultados para la bentonita/Ca (Figura 4.37) con la bentonita comercial precursora (Figura 4.38), se observa una similitud en el aspecto general de cada una de sus curvas y en el aumento del valor de PZ a pH básico. También se observan varias diferencias en el rango de pH estudiado, ya que aunque el valor de PZ se mantiene negativo, en esta ocasión todos los valores de PZ están fuera del rango de inestabilidad. Además, se llegan a alcanzar valores de PZ de unos -40 mV, los cuales son más negativos que los obtenidos para la bentonita/Ca en todo el rango de pH.

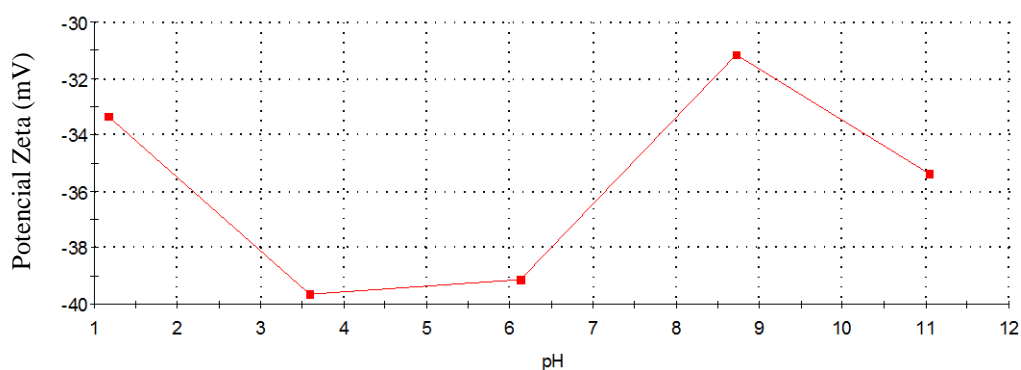


Figura 4.38 - Variación del valor de PZ con el pH de una solución de KCl 0,01 M para el pigmento bentonita-Na de Wyoming (bentonita comercial precursora).

La principal diferencia entre ambos compuestos es el catión que neutraliza la carga de la estructura (Na o Ca). Aunque no hay diferencias significativas en la propiedad física del PZ, durante el proceso de intercambio que se produjo en la

síntesis (cationes Ca^{2+} en lugar de cationes Na^+), se pudo provocar un aumento del valor de PZ. Trabajos recogidos en la bibliografía donde fueron utilizadas condiciones experimentales similares, obtuvieron valores de PZ alrededor de -16 mV en el rango de pH 4-10, imposibilitando la determinación del PZC y manteniéndose en el rango de inestabilidad para ese intervalo de pH [211].

En este apartado se puede extraer como principal conclusión que el pigmento bentonita/Ca mantiene valores de PZ típicos de un intercambiador catiónico en todo el rango de pH.

4.2.3.2 B) Concentración de iones en solución.

Al igual que para el pigmento Si/Ca, para conocer la capacidad de intercambio en el caso de la bentonita/Ca, se ha estudiado la liberación de calcio a la disolución. La Tabla 4.20 muestra los valores de pH obtenidos en los extractos acuosos del pigmento, junto con la concentración de iones calcio. Con respecto a los valores de pH se observa que tanto en agua destilada como en Na_2SO_4 , el valor del pH_{final} es básico (8,7), mientras que en NaCl se obtiene un pH básico más próximo a la neutralidad (7,6). Esto indica que las bentonitas, al igual que las HTs, ejercen un efecto tampón. Este efecto parece estar disminuido en presencia de cloruros en el medio, aunque se han encontrados en la bibliografía valores ligeramente ácidos (pH 6,5) [55].

Tabla 4.20 – Concentración de Ca^{2+} en solución para cada valor de pH del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca, en función de las diferentes disoluciones empleadas.

	Bentonita/Ca		
	$\text{pH}_{\text{inicial}}$	pH_{final}	$[\text{Ca(II)}] \text{ mg/g}$
H₂O destilada	7,2	8,7	1,50
NaCl 0,5M	4,6	7,6	13,62
NaCl 0,5M	7,1	7,5	13,62
NaCl 0,5M	10,0	7,6	12,50
Na₂SO₄ 0,5M	4,6	8,7	16,25
Na₂SO₄ 0,5M	6,2	8,7	16,25
Na₂SO₄ 0,5M	10,0	8,9	19,5

La concentración de calcio obtenida en agua destilada es muy baja, ya que no hay iones en el electrolito para ser intercambiados por el pigmento. Cuando se aumenta la fuerza iónica del medio con la presencia de electrolitos, se favorece el intercambio de los cationes Ca^{2+} por cationes presentes en el electrolito (Na^+ y H^+). Así, con la presencia de NaCl, la cantidad de calcio en disolución aumenta entre 11-12 mg/g, mientras que en Na_2SO_4 el calcio en disolución aumenta entre 15-18 mg/g para cada pH estudiado.

Se obtienen cantidades idénticas de Ca^{2+} a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 4,6 y 7,1 en NaCl, y a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 4,6 y 6,2 en Na_2SO_4 , mientras que a $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 10, se obtiene la menor y la mayor concentración de Ca^{2+} en NaCl y Na_2SO_4 respectivamente. Esta diferencia se puede explicar por la naturaleza del pigmento (estructura y propiedades), más que por la distinta fuerza iónica que poseen los electrolitos o por la diferente solubilidad que presentan el CaCl_2 y CaSO_4 , en función del pH.

A modo de resumen se puede concluir que un aumento de la fuerza iónica aumenta la cantidad de Ca^{2+} en solución, al igual que ocurría con el Si/Ca. Además, las propiedades de intercambio catiónico intrínsecas de las bentonitas son independientes del pH, como se observa en varios trabajos de la bibliografía [117, 118, 120].

4.2.3.3 PROPIEDADES INHIBIDORAS.

Se ha estudiado el efecto inhibidor del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca en los dos electrolitos utilizados, realizándose asimismo un análisis por XPS de la superficie metálica expuesta.

4.2.3.3 A) Inhibición del extracto acuoso del pigmento en diferentes electrolitos.

La Figura 4.39 muestra las curvas de polarización realizadas sobre aluminio en NaCl 0,5M, en presencia y ausencia del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca. La presencia del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca únicamente modifica el valor del E_{corr} con el tiempo, observándose una ligera disminución del E_{corr} tras 30 minutos de exposición, mientras que aumenta alrededor de 100 mV al cabo de 1 día. Los valores de i_{corr} e i_L permanecen prácticamente inalterados, y la cinética de la reacción de reducción de H^+ es ligeramente mayor con la presencia del extracto acuoso. Por lo tanto, a pesar de la presencia de iones Ca^{2+} en el extracto acuoso debido al proceso de intercambio del pigmento al estar en contacto con el electrolito, no se ha observado ninguna mejora en cuanto a la protección del metal por efecto de inhibición en NaCl.

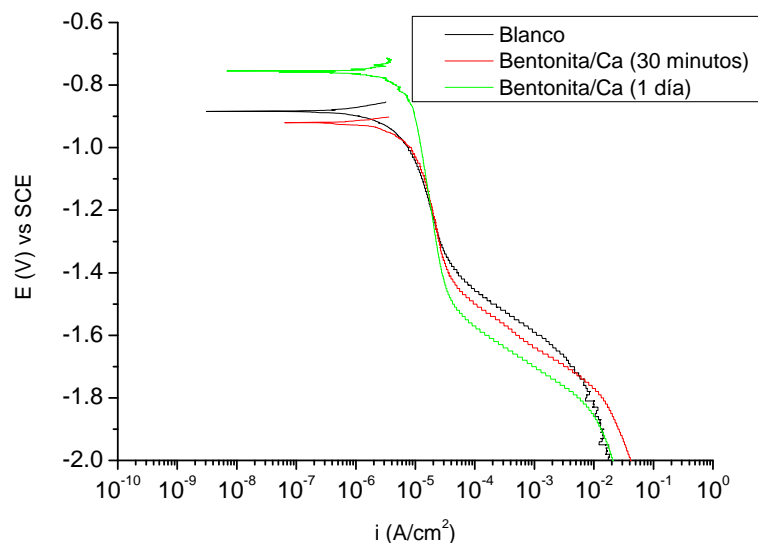


Figura 4.39 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos y 1 día de inmersión en NaCl 0,5M con el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca.

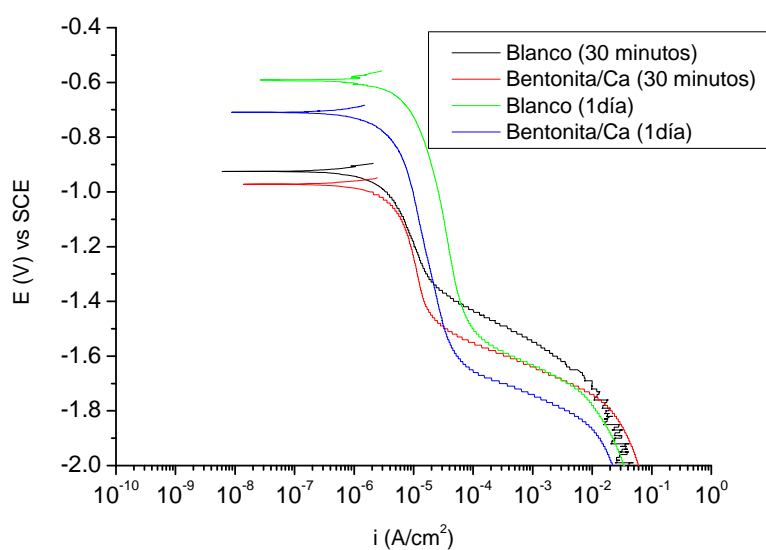


Figura 4.40 - Curvas de polarización catódica sobre Al 1050, tras 30 minutos y 1 día de inmersión en Na₂SO₄ 0,5M con el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca.

La Figura 4.40 muestra las curvas de polarización catódica realizadas sobre aluminio en Na₂SO₄ 0,5M, en presencia y ausencia del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca a diferentes tiempos. Comparando las dos curvas obtenidas a 30 minutos, la presencia del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca modifica muy ligeramente el valor del E_{corr} hacia potenciales menos nobles, como ocurría en el caso del extracto acuoso del pigmento Si/Ca al mismo tiempo (Figura 4.33). Los valores de i_{corr} e i_L

permanecen prácticamente inalterados, y la cinética de la reacción de reducción de H^+ es ligeramente mayor con la presencia del extracto acuoso. Cuando el tiempo de exposición aumenta a 1 día, es posible apreciar diferencias entre ambas curvas: un claro desplazamiento del E_{corr} hacia valores menos nobles y un descenso del valor de i_L . Sin embargo, este valor de corriente sigue siendo mayor que el obtenido por el blanco después de 30 minutos de exposición al electrolito, lo que hace indicar que el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca no está ejerciendo un buen efecto inhibitor, si se compara con el comportamiento mostrado por el extracto acuoso de los otros dos pigmentos de intercambio iónico en el mismo electrolito (Figura 4.21 y Figura 4.33).

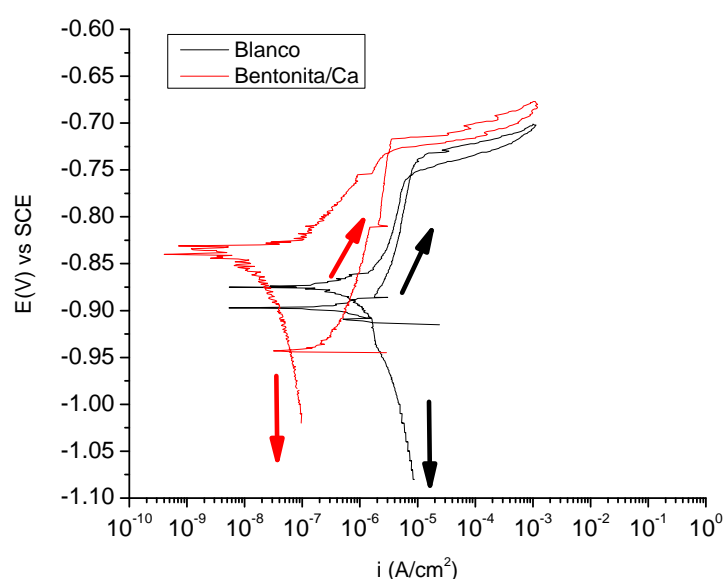


Figura 4.41 - Curvas de polarización anódica sobre Al 1050, tras 30 minutos de inmersión en NaCl 0,5M con el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca.

Comparando las curvas de polarización anódica obtenidas con y sin inhibidor, la Figura 4.41 muestra un desplazamiento del E_{corr} de 50 mV hacia potenciales más negativos. Las diferencias entre $E_{pit}-E_{corr}$ y $E_{rp}-E_{corr}$ difieren en unos 25 mV entre ambas curvas. Con respecto al valor de i_{pass} , hay una disminución en torno a medio orden de magnitud en presencia del extracto acuoso. Estas pequeñas diferencias muestran que apenas hay inhibición anódica por parte de este pigmento para el aluminio, al igual que ocurría con los pigmentos estudiados anteriormente.

Finalmente, a modo de conclusión se puede indicar que no se observa ningún tipo de inhibición en NaCl como medio agresivo, mientras que se observa una

disminución del valor de i_L tras 1 día de inmersión en Na_2SO_4 , aunque no es evidente que se deba a un efecto inhibitor del pigmento.

4.2.3.3 B) Análisis de la superficie metálica mediante XPS después de su exposición al extracto acuoso del pigmento Bentonita/Ca.

Como en los casos anteriores, este análisis también se realizó para el pigmento bentonita/Ca en polvo. Los resultados obtenidos de energía de ligadura (eV) y relación de porcentaje atómico de los diferentes elementos respecto al aluminio, se muestran en la Tabla 4.21. El pico Si 2p se ajusta a una componente centrada a 103,2 eV, que al igual que en el caso del pigmento Si/Ca (Tabla 4.15), indica presencia de SiO_2 . La componente ajustada a 75 eV para el pico Al 2p, indica que se trata de una montmorillonita [182]. El pico O 1s se ajusta a una componente a 532,4 eV, la cual puede asignarse a la presencia CaO. Sin embargo, la energía de 348,9 eV obtenida en el pico Ca $2p_{3/2}$, posee un valor muy alto y asignable a la presencia de CaCO_3 más que a CaO [212], aunque a diferencia del pigmento Si/Ca, no se detectó la presencia de carbonatos en esta ocasión.

En cuanto a la relación atómica con respecto al aluminio, se observa que hay una gran cantidad de silicio, proveniente de las capas de tetraedros de sílice, los cuales rodean a ambos lados las capas de octaedros formadas por hidróxidos de Al, Mg y Fe. Esto explica la mayor cantidad de Si encontrado en el análisis, mientras que la cantidad de Ca es función del defecto de carga positiva generada por la sustitución isomórfica de los cationes Al^{3+} por cationes divalentes, que se produce en la formación de las montmorillonitas. La unión de las capas de octaedros y tetraedros constituyen las láminas en estos compuestos, las cuales encierran entre ellas moléculas de agua y cationes que compensan el defecto de carga positiva generado. Esto indicaría que cuanto mayor sea la cantidad de Mg^{2+} y Fe^{2+} presente, mayor cantidad de Ca^{2+} será detectada en la composición.

Tabla 4.21 - Valores de energía de ligadura (eV) y relación elemento/Al del pigmento bentonita/Ca en polvo.

E. Ligadura (eV)	Al2p	Si2p	O1s	Mg2p	Fe2p _{3/2}	Ca2p _{3/2}
Bentonita/Ca	75	103,2	532,4	50	712,3	348,9
Relación Me/Al	Si/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ca/Al		
Bentonita/Ca	2,85	0,126	0,081	0,144		

En los ensayos llevados a cabo sobre el sustrato metálico, los valores de energía de ligadura y % atómico de la superficie metálica, en presencia y ausencia del extracto acuoso en el electrolito NaCl 0,5M, están reflejados en la Tabla 4.22. Se puede observar una pequeña disminución en el % atómico del Al, Na, O y Cl en presencia del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca con respecto al blanco. Esta pequeña variación de la composición superficial parece indicar que la presencia del extracto acuoso de la bentonita no afecta significativamente la superficie del metal. Las energías de ligadura de los picos de Al y O presentan una única componente, que corresponde con la presencia de óxidos/hidróxidos de aluminio principalmente. Las mayores diferencias con respecto al blanco, se encuentran en la aparición de un pequeño porcentaje de Ca (0,3%), y en la presencia de un 7,6% de Si, cuyo pico fue ajustado a una componente centrada a 102,5 eV, asignada a la presencia de SiO₂ [192]. Este valor de energía de ligadura difiere del encontrado en la superficie expuesta al extracto acuoso del pigmento Si/Ca. La presencia de SiO₂ en la superficie metálica disminuye la cantidad de productos de corrosión de aluminio, pero sin variar apenas la energía de ligadura de cada elemento. Los valores de energía de ligadura tanto del Na como del Cl, indican nuevamente la presencia de NaCl en la superficie metálica [186].

Tabla 4.22 - Valores de % atómico y de energía de ligadura (eV) de los diferentes elementos presentes en la superficie de Al 1050, tras haber sido expuesto durante 6h a NaCl 0,5M (blanco) y al extracto acuoso del pigmento en este medio, respectivamente.

% Atómico	Al	Ca	Na	O	Si	Cl
Blanco	16,7		5,7	68,3		9,3
Bentonita/Ca	14,8	0,3	4,9	66,3	7,6	6,1
E. Ligadura (eV)	Al 2p	Ca 2p _{3/2}	Na 1s	O 1s	Si 2p	Cl 2p
Blanco	73,6		1072,5	531,6		199,1
Bentonita/Ca	73,6	347,7	1072,2	531,6	102,5	199,0

La Tabla 4.23 muestra el análisis superficial tras la exposición en Na₂SO₄. Una de las diferencias más significativas del ensayo del pigmento bentonita/Ca con el blanco está en el porcentaje atómico de Al, Na y S. Mientras que el porcentaje del primer elemento disminuye tres veces con respecto al blanco, el porcentaje de los otros dos elementos aumenta significativamente. Esto se debe principalmente a la acumulación de

sulfato sódico sobre la superficie metálica, como indican los valores de las energía de ligadura de los picos Na 1s y S 2p (al igual que se observó para el pigmento Si/Ca). En cuanto a las similitudes encontradas, hay un mismo valor de energía de ligadura para la componente del pico O 1s. Además, las dos componentes centradas a 72,2 eV y 73,6 eV del pico Al 2p, muestran valores similares de energía de ligadura con respecto al blanco, y por tanto indican la presencia de aluminio metálico (64%) y óxido/hidróxido de aluminio (36%), lo que parece sugerir que una menor cantidad del aluminio detectado está oxidado.

Si se comparan estos resultados con los observados en la Tabla 4.22, se detecta la presencia de Ca y Si, pero en esta ocasión ambos elementos están en pequeñas cantidades (0,5% y 2,7%, respectivamente). El pico Si 2p se puede ajustar nuevamente a una componente centrada a 102,5 eV, indicando la presencia del mismo tipo de SiO₂ que en NaCl. La componente a 347,8 eV obtenida en el pico Ca 2p_{3/2} se puede asignar a la presencia de CaSO₄ [179].

Tabla 4.23 - Valores de % atómico y de energía de ligadura (eV) de los diferentes elementos presentes en la superficie de Al 1050, tras haber sido expuesto durante 6h a Na₂SO₄ 0,5M (blanco) y al extracto acuoso del pigmento, respectivamente.

% Atómico	Al	Ca	Na	O	Si	S
Blanco	26,9		0,8	70,8		1,5
Bentonita/Ca	9,2	0,5	8,8	67,4	2,7	11,4
E. Ligadura (eV)	Al 2p	Ca 2p_{3/2}	Na 1s	O 1s	Si 2p	S 2p
Blanco	72,3 (23) y 73,8 (77)		1071,8	531,6		168,4
Bentonita/Ca	72,2 (64) y 73,6 (36)	347,8	1071,8	531,6	102,5	168,6

A modo de resumen se puede indicar que la presencia del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca no modifica la naturaleza de los óxidos/hidróxidos de aluminio formados sobre la superficie metálica. Además, la naturaleza de la sílice en este caso es diferente con respecto al pigmento Si/Ca (Tabla 4.16 y Tabla 4.17), impidiendo la formación de silicatos que puedan proteger anticorrosivamente al metal expuesto en ambos electrolitos.

4.3 PINTURAS ANTICORROSIVAS FORMULADAS CON PIGMENTOS DE INTERCAMBIO IÓNICO.

4.3.1 ENSAYOS SOBRE PELÍCULAS LIBRES DE PINTURA.

En un principio se podría pensar que la corrosión podría suprimirse mediante la aplicación de un recubrimiento de pintura, evitando que el agua y oxígeno alcancen la interfase. Sin embargo, Mayne comprobó que las películas de pintura eran tan permeables al agua y al oxígeno que no podían prevenir la corrosión actuando como barreras a estas especies [213].

Trabajos más recientes han mostrado que la permeabilidad al oxígeno es mucho menor que la de agua [13, 214], siendo a veces la cantidad de oxígeno difundida a través de la película menor que la cantidad requerida para la corrosión de acero dulce desnudo calculada por Mayne [213]. Estos investigadores señalaron que aunque las películas de pintura presentan relativamente bajas permeabilidades al oxígeno, por lo general no son suficientemente bajas como para impedir que se verifique el proceso de corrosión metálica en la intercara metal/pintura, ya que factores como la temperatura y la humedad pueden influenciar sobre esta permeabilidad [13, 214]. Por tanto, es importante conocer tanto la difusión de oxígeno (la cual puede en determinadas ocasiones ser el factor controlante del proceso de corrosión debajo de la pintura) como la permeabilidad al agua (la cual ha estado más relacionada con la pérdida de adherencia del sistema metal/recubrimiento).

4.3.1.1 PERMEABILIDAD AL AGUA.

En la actualidad no se cuestiona la relativa facilidad con la que el agua y otros gases (como el O_2) entran a través del recubrimiento, pero estos ensayos de permeabilidad ayudan también a comprender como afectan la geometría, tipo, distribución y concentración del pigmento en el sistema de pintura, al igual que se conoce como afectan las interacciones pigmento-polímero a la permeabilidad. Los valores de permeabilidad al agua y al oxígeno en películas libres fueron calculados de acuerdo con las Ecuaciones 3.2 y 3.3, respectivamente.

La Tabla 4.24 muestra los resultados obtenidos para cada una de las imprimaciones de pintura. Se observa que la permeabilidad al agua es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que la permeabilidad al oxígeno, encontrándose similares resultados en la bibliografía [13].

Tabla 4.24 - Valores de permeabilidad al agua y al oxígeno.

Película libre	Permeabilidad al H₂O (mg·mm·cm⁻²·día⁻¹)	Permeabilidad al O₂ (mg·mm·cm⁻²·día⁻¹)
TiO₂ (25%)	0,0479	0,001943
ZnCrO₄ (10%)	0,1221	0,002118
Si/Ca (5%)	0,1229	0,001175
Si/Ca (10%)	0,0722	0,002258
Si/Ca (15%)	0,1170	0,006838
HT-V (5%)	0,1066	0,002147
HT-V (10%)	0,0928	0,003951
HT-V (15%)	0,0979	0,002919
Bentonita/Ca (5%)	0,1510	0,001423
Bentonita/Ca (10%)	0,1732	0,001957
Bentonita/Ca (15%)	0,1713	0,001727

En cuanto a la permeabilidad al agua, el menor valor corresponde a la imprimación sin pigmento anticorrosivo. Una explicación podría ser que las restantes imprimaciones presentan una mayor heterogeneidad, ya que las partículas de pigmento anticorrosivo presentes en su composición, pueden favorecer una mayor permeación de agua a través de las interfase pigmento anticorrosivo/vehículo.

La pintura de imprimación Si/Ca (10%) es la siguiente menos permeable, seguido de las imprimaciones HT-V. Hay una gran diferencia entre esta imprimación Si/Ca (10%) y las otras dos imprimaciones Si/Ca, las cuales poseen una permeabilidad parecida a la imprimación ZnCrO₄ (10%). Por último, las tres imprimaciones bentonita/Ca son las que presentan una mayor permeabilidad al agua, más del doble que el Si/Ca (10%).

Acorde a estos resultados, no se observa una tendencia general con respecto a la permeabilidad al agua en función del pigmento anticorrosivo de intercambio iónico. Si cabe destacar que las bentonitas presentan altas permeabilidades debido a que poseen una alta higroscopicidad, a pesar de que la sustitución de Ca²⁺ en lugar de Na⁺ favorece que disminuya la absorción de agua. Por otra parte, el resto de imprimaciones presentan valores similares entre ellas, con permeabilidades algo menores en el caso de las imprimaciones HT-V (a excepción de la imprimación Si/Ca (10%)). Esta diferencia

observada puede deberse a una mayor homogeneidad de la imprimación de pintura, debido a la presencia de una menor cantidad de canales preferentes y/o defectos.

4.3.1.2 PERMEABILIDAD AL OXÍGENO.

La Figura 4.42 muestra los resultados obtenidos de permeabilidad al oxígeno para las películas libres de cada pintura de imprimación. Hay que tener en cuenta que la variación de espesores (entre 30-100 μm) de las películas libres obtenidas, hizo que no fuera posible comparar gráficamente los valores de permeabilidad, siendo necesario su cálculo para normalizar el espesor de todas ellas.

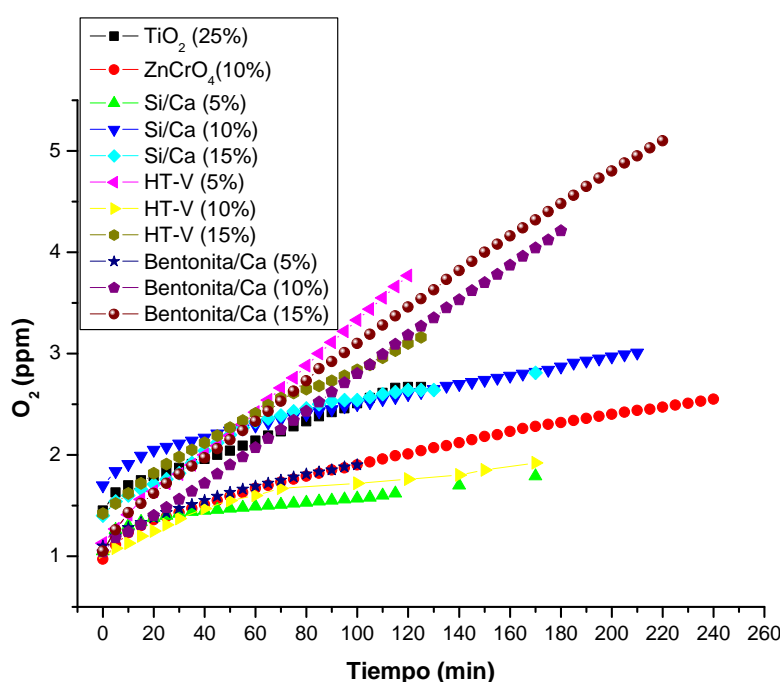


Figura 4.42 – Permeabilidad al oxígeno. Variación de la concentración de oxígeno en función del tiempo.

Experimentalmente no se pudo establecer un valor final de saturación en oxígeno, respecto al valor medio de oxígeno disuelto en el compartimento desoxigenado inicialmente. También se observó una variación no lineal entre los 20 y 40 minutos de la concentración de oxígeno frente al tiempo, por lo que a tiempos inferiores a una hora, se obtiene una permeación heterogénea en todos los sistemas de pintura. Esta misma situación se observa en la bibliografía, donde tampoco hay un comportamiento lineal a tiempos inferiores a una hora en la representación del oxígeno disuelto que ha permeado a través de la película frente al tiempo [215]. Sin embargo, a partir de una hora, la permeación de oxígeno con el tiempo se puede ajustar a una línea recta para todas las

imprimaciones de pintura ensayadas. Esto permitió que el cálculo de permeabilidad se realizara seleccionando la pendiente entre la segunda y la tercera hora de ensayo, estableciéndose una duración máxima del ensayo de tres o cuatro horas.

Si se observan los resultados obtenidos, las imprimaciones con baja cantidad en peso del pigmento de intercambio iónico (5%), muestran los menores valores de permeabilidad al oxígeno, aunque esta tendencia no se mantiene según se aumenta la cantidad de pigmento de intercambio iónico.

Si se supone que ambas permeabilidades están directamente relacionadas en películas libres de pintura (menor permeabilidad al agua indicaría una menor permeabilidad al oxígeno), se observa que esta relación no se cumple siempre, ya que las tres imprimaciones bentonita/Ca, que presentan muy baja permeabilidad al oxígeno (sólo superadas por la imprimación Si/Ca (5%)), son las que muestran las mayores permeabilidades al agua.

Los resultados permiten indicar que las imprimaciones con mayores permeabilidades al agua y al oxígeno, pueden ser más susceptibles a proporcionar una deficiente protección anticorrosiva.

Como conclusión se puede indicar que no hay una correlación sencilla entre permeabilidad al agua, permeabilidad al oxígeno y porcentaje de pigmento de intercambio iónico presente en la imprimación. Los diferentes grados de heterogeneidad y defectos presentes en cada imprimación durante el proceso de curado, junto a la presencia de otros factores (adherencia metal/imprimación, presencia de iones agresivos, temperatura, humedad relativa, etc.) pueden afectar considerablemente a la protección anticorrosiva.

4.3.2 ENSAYOS DE RECUBRIMIENTOS DE PINTURA SOBRE ALUMINIO.

4.3.2.1 ADHERENCIA.

En la Figura 4.43 se muestran las medidas de adherencia realizadas con el método “cross-cut” y obtenidas bajo la norma ISO 2409:1991 (E) [216]. Como se puede observar, en general todas las imprimaciones presentan una muy mala adherencia. Esto significa que en la mayoría de los casos, una vez que la penetración del electrolito alcance la superficie metálica, el fenómeno de deslaminación estará débilmente impedido por las interacciones metal/recubrimiento. Las únicas excepciones a este comportamiento corresponden a las imprimaciones bentonita/Ca (5%) y bentonita/Ca

(10%), que presentan valores de adherencia ligeramente superiores, aunque lejos de un valor óptimo.

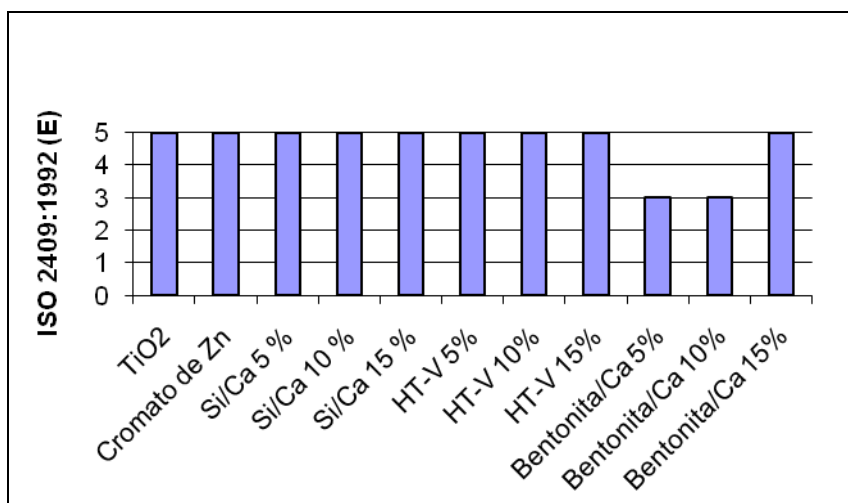


Figura 4.43 – Resultados de adherencia de acuerdo a la norma ISO 2409:1991 (E), donde “0” significa una excelente adherencia y “5” una muy mala adherencia.

Estos resultados muestran la importancia de realizar una buena preparación superficial para tener un recubrimiento fuertemente adherido al metal. En este trabajo se ha omitido la preparación superficial del sustrato de aluminio con el fin de focalizar el estudio en el mecanismo de actuación de los distintos pigmentos anticorrosivos, en particular en los efectos de inhibición e intercambio iónico.

4.3.2.2 ENSAYOS DE INMERSIÓN.

Los espectros de EIS realizados cuando el sistema metal/recubrimiento se encuentra sumergido en un electrolito, permiten obtener una valiosa información sobre las propiedades protectoras de los revestimientos de pintura. Así, con la técnica de medida de la impedancia electroquímica se puede estudiar el carácter dinámico del efecto barrera proporcionado por el recubrimiento de pintura, la acción anticorrosiva ejercida por los pigmentos, la formación de productos de corrosión, la variación del área deslaminada, etc.

Normalmente, un recubrimiento orgánico libre de defectos presenta valores de resistencia iónica o de resistencia de los poros (R_{po}) muy altos y, en el diagrama de impedancia (representación de Nyquist) sólo se observa un arco muy abierto. Con el tiempo de exposición al electrolito esta resistencia disminuye debido a la degradación o envejecimiento del recubrimiento y cuando llega a ser lo suficientemente baja, se llega a observar más de un arco. El arco de altas frecuencias se asocia normalmente con las

propiedades del recubrimiento y los arcos que aparecen a frecuencias intermedias y a bajas frecuencias se asocian al proceso de corrosión, a fenómenos de difusión de especies químicas a través del recubrimiento.

Como se verá a continuación, los recubrimientos estudiados en este trabajo presentan valores de R_{po} poco elevados, lo que permite calcular también desde tiempos de inmersión cortos los valores del resto de elementos que componen el circuito equivalente del metal pintado. Como se indicó en el apartado 3.3.3.1, los elementos del circuito equivalente que describe el comportamiento del sistema metal/recubrimiento sumergido en una solución acuosa son R_{po} , C_c , R_{ct} , C_{dl} y Z_W (Figura 3.1). R_{po} proporciona información sobre el efecto barrera del recubrimiento y es una medida del estado de degradación del recubrimiento provocado por la paulatina penetración del electrolito a su través. A tiempos cortos de ensayo se observa normalmente una única constante de tiempo, definida por el producto $R_{po} \cdot C_c$ o, lo que es lo mismo, en el diagrama de Nyquist aparece un arco simple. Al aumentar el tiempo de inmersión el diagrama de impedancia se complica, apareciendo a bajas frecuencias un segundo arco en el diagrama de Nyquist, asociado a una nueva constante de tiempo definida por el producto $R_{ct} \cdot C_{dl}$. Cuando el sistema alcanza altos grados de degradación se observan incluso fenómenos de difusión que tienen lugar a las más bajas frecuencias y están asociados al elemento eléctrico Z_W del circuito equivalente. Por lo general, a tiempos de inmersión largos R_{po} alcanza valores bastante bajos en todos los sistemas ensayados, los cuales una vez que aparecen dos constantes de tiempo en el diagrama de impedancia permanecen constantes para la mayoría de los sistemas de pintura estudiados. La generación de un defecto importante durante el proceso de degradación del recubrimiento, puede hacer que haya un aumento considerable de la C_c y un descenso brusco de los valores de R_{po} , como se puede observar cuando se provocan defectos artificialmente [37].

La variación de C_c con el tiempo se ha utilizado para estudiar el contenido en agua de recubrimientos sobre superficies de acero, donde habitualmente se desarrollan fenómenos de deslaminación. Para ello se utiliza una ecuación semiempírica desarrollada por Brasher y Kingsbury [19], en la que se asume que el aumento de los valores de C_c se deben a la absorción de agua en el recubrimiento. Dicha absorción se produce de forma uniforme y con una distribución aleatoria. Después de la saturación del recubrimiento, el proceso de acumulación de agua (“water uptake”) puede continuar

por la acumulación de agua en la interfase metal/recubrimiento, dando lugar a fenómenos de deslaminación.

El valor de R_{ct} está relacionado con el proceso de corrosión de la superficie metálica. Este parámetro es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión y al área superficial que sufre el proceso de corrosión [217]. En imprimaciones formuladas con pigmentos anticorrosivos con diferentes mecanismos de protección (por efecto barrera o protegiendo al metal por la acción de un agente inhibidor) y sobre un metal pasivable como el aluminio, se puede complicar la interpretación proporcionada por R_{ct} , cuando no se tienen en cuenta otros parámetros complementarios del análisis de los diagramas de impedancia.

El valor de C_{dl} ha sido utilizado como medida del área deslaminada (A_d), donde $A_d = C_{dl}/C_{dl}^0$, siendo C_{dl}^0 la capacidad de la doble capa electroquímica correspondiente al área que correspondería al metal desnudo libre de recubrimiento. Con presencia de pigmentos inhibidores en recubrimientos orgánicos depositados sobre acero y acero galvanizado, se ha observado que el valor de C_{dl} está relacionado con el área electroactiva más que con el área deslaminada, es decir, con el estado más o menos activo o pasivo en el que se encuentra la superficie [106]. En el caso del aluminio y sus aleaciones, la presencia de pigmentos anticorrosivos junto con la formación de una capa pasiva sobre la superficie metálica son factores que dificultan la estimación de C_{dl} . Otro inconveniente de la utilización C_{dl} como indicador del estado más o menos activo (o pasivo) del sustrato metálico, es que este parámetro únicamente puede medirse cuando en el espectro de impedancia aparecen dos constantes de tiempo, lo que normalmente sólo sucede a etapas avanzadas de deterioro del recubrimiento.

Un parámetro utilizado para el cálculo de la velocidad de corrosión, y que proporciona valiosa información es la fracción de área activa (A_a) utilizando la ecuación:

$$A \cdot C = A_a \cdot C_{dl}^0 + (A - A_a) \cdot C_c^0 \quad \text{Ecuación 4.7}$$

donde A es el área ensayado, C es la capacidad interfacial que depende del área activa, C_{dl}^0 es la capacidad de la doble capa electroquímica sobre el metal desnudo y C_c^0 es la capacidad del recubrimiento orgánico [218]. Cuando todo el área ensayado se comporta como área activa ($A \approx A_a$), el valor medido experimentalmente para la capacidad se debe casi exclusivamente a la doble capa electroquímica ($C \approx C_{dl}$). Con un recubrimiento orgánico, el valor de A_a es mucho menor que el valor de A , y su

variación es función de la capacidad de protección del sistema metal/recubrimiento asociada a la acción de los inhibidores de corrosión con los que se ha cargado el recubrimiento.

Otra herramienta utilizada en el análisis de resultados consiste en la delimitación de las diferentes zonas de frecuencia en el diagrama de impedancia. A altas frecuencias se pueden evaluar las propiedades dieléctricas del recubrimiento intacto y su cambio con el tiempo de exposición, provocado por ejemplo por la absorción de agua. A frecuencias intermedias se puede determinar la porosidad del recubrimiento y los cambios producidos en dichos poros por la penetración del electrolito y por la tensión generada por los productos de corrosión. A bajas frecuencias se puede calcular la velocidad de corrosión y la cinética de los procesos de difusión que tienen lugar junto a la interfase metal/recubrimiento [219].

Por lo tanto, un estudio de la variación de estos parámetros R_{po} , C_c , R_{ct} y C_{dl} , combinado con el análisis de los diagramas de impedancia a altas, medias y bajas frecuencias, permite obtener información sobre procesos muy variados que se ponen en juego durante la degradación del recubrimiento, como son por ejemplo los fenómenos de deslaminación, los mecanismos de protección electroquímica y/o protección química del sistema metal/recubrimiento, etc.

4.3.2.2 A) Metal desnudo.

Antes de analizar los diagramas de impedancia del aluminio pintado con las diferentes imprimaciones ensayadas, es importante conocer el comportamiento del metal desnudo. Para ello se realizó el ensayo de impedancia de dicho sistema en contacto con los mismos electrolitos que se han utilizado en el estudio de los sistemas metal/recubrimiento. La Tabla 4.25 muestra los valores de R_{ct} y C_{dl} obtenidos con el programa de ajuste ZViewTM, con el que los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente se analizan con el circuito equivalente propuesto en la Figura 3.5. Cuando las medidas de impedancia se llevan a cabo en una solución acuosa de Na_2SO_4 se observa que los valores de R_{ct} y C_{dl} experimentan variaciones muy pequeñas, durante todo el tiempo inmersión. Cuando las medidas de impedancia se llevan a cabo en una solución acuosa de $NaCl$, la capacidad es el parámetro que más cambia con el tiempo de exposición, aunque se observa también un ligero incremento de los valores de resistencia, los cuales aumentan prácticamente en un orden de magnitud, alcanzado los

valores típicos que se obtienen habitualmente cuando se mide la capacidad de la doble capa electroquímica (20-60 μF). El aumento observado en los valores de C_{dl} a lo largo del tiempo de inmersión es una medida indirecta del grado de activación que alcanza la superficie metálica. El menor valor de C_{dl} encontrado tras 9 horas de ensayo en ambos electrolitos, puede deberse a la presencia de una capa pasiva inicial sobre la superficie metálica, como se pudo observar en las curvas de polarización anódicas descritas en el apartado 4.2.1.5, sin inhibidor, en NaCl 0,5M.

La diferencia de un orden de magnitud entre los parámetros R_{ct} y C_{dl} , respectivamente, comparando ambos electrolitos tras 14 días de exposición, refleja nuevamente la mayor agresividad de los iones Cl^- frente a los iones SO_4^{2-} .

Tabla 4.25 – Valores de R_{ct} y C_{dl} del Al1050 tras 9h y 14 días de inmersión en los diferentes electrolitos utilizados.

Electrolito	Tiempo	R_{ct} ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
NaCl 0,1M	9 horas	0,12	2,68
	14 días	0,25	10,90
Na ₂ SO ₄ 0,1M	9 horas	2,39	2,96
	14 días	1,11	4,23

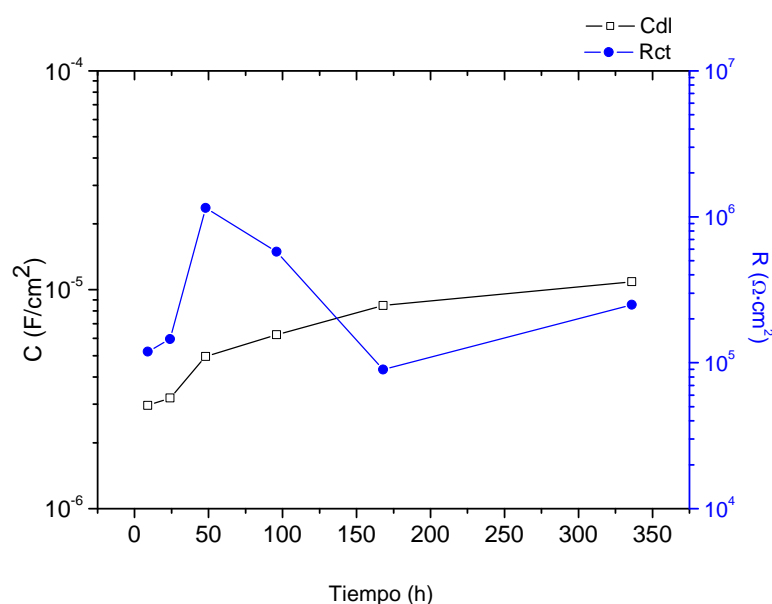


Figura 4.44 - Evolución de los valores de C_{dl} y R_{ct} para el metal base (Al 1050) con el tiempo de ensayo en NaCl 0,1M.

La Figura 4.44 muestra la evolución de los parámetros C_{dl} y R_{ct} con el tiempo de ensayo para el metal desnudo sumergido en NaCl 0,1M. Como se puede observar, el aumento de capacidad entre 24 y 48h se corresponde con un brusco aumento de la resistencia, en torno a un orden de magnitud. En la literatura este cambio ha sido asociado a la formación de picaduras en tratamientos de conversión [220-222]. En este trabajo, dicho comportamiento se puede corresponder a la ruptura de la película pasiva presente sobre el sustrato y a la formación de picaduras. Es interesante destacar que después de 48h, se mantiene un aumento lento y progresivo de la capacidad, mientras que la resistencia presenta un comportamiento irregular, experimentando un brusco descenso hasta 168h y un posterior aumento hasta 336h. Este comportamiento irregular puede corresponderse a la posibilidad de que se produzcan fenómenos de repasivación del metal, seguidos por la formación de nuevas picaduras sobre la superficie metálica, dando lugar a un sistema metaestable que cada vez es más susceptible al experimentar procesos de formación de picaduras.

A modo de resumen a tenor de los resultados obtenidos en esta apartado se puede indicar que el valor de C_{dl} del metal base presenta una contribución tanto de la doble capa electroquímica como de la capa pasiva presente sobre la superficie del metal. El aumento simultáneo de R_{ct} y C_{dl} se corresponde con la ruptura de dicha capa pasiva, alcanzándose un estado dinámico y metaestable de activación y repasivación de las picaduras.

4.3.2.2 B) Imprimación control TiO_2 (25%).

Una vez conocidos los valores de las resistencias y las capacidades que presenta el metal desnudo, se va a evaluar el comportamiento con el tiempo de exposición de los sistemas metal/recubrimiento en Na_2SO_4 y NaCl, para poder estudiar un posible efecto del electrolito sobre el mecanismo de protección anticorrosiva de las imprimaciones.

La Figura 4.45 muestra la evolución con el tiempo de exposición (desde 1 hora hasta los 21 días) de los diagramas de Bode, en su representación del módulo de la impedancia $|Z|$ frente a la frecuencia, para la imprimación control de TiO_2 (25%) en contacto con Na_2SO_4 0,1M. A tiempos cortos de exposición (1h) se observa una única constante de tiempo en este sistema. Esta única constante de tiempo se manifiesta por la aparición de una línea recta con pendiente próxima a -1 a las altas frecuencias, seguida de otra recta paralela al eje de abscisas. La recta de altas frecuencias se asocia a la contribución de C_c mientras que la recta de bajas frecuencias se relaciona con R_{po} . De

esta forma la constante de tiempo definida por el producto $R_{po} \cdot C_c$ es la responsable de que se describa este tipo de diagrama en la representación doble logarítmica del módulo de impedancia frente a la frecuencia. En estos casos a tiempos de exposición cortos, el valor del módulo de la impedancia $|Z|$ a las más bajas frecuencias se corresponde únicamente con el valor de R_{po} . Tras 4h de exposición la meseta asociada a los valores de R_{po} experimenta una brusca caída en relación a los valores que se obtenían inicialmente (Figura 4.45). Además, a las 4h de exposición se observa la contribución de dos constantes de tiempo. Según aumenta el tiempo de exposición también se observa un aumento del valor de C_c (como indica la flecha en la Figura 4.45), hasta que se alcanza un valor prácticamente constante a los 7 días de ensayo. A partir de ese tiempo el sistema permanece en un estado estacionario, sin presentar variaciones significativas en sus diagramas de impedancia.

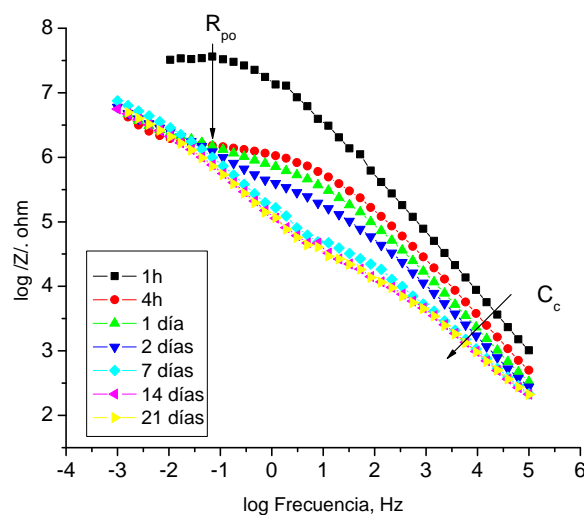


Figura 4.45 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode ($\log |Z|$ vs. $\log v$), para la imprimación control TiO_2 (25%) en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

La Figura 4.46 muestra la evolución del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia para los diferentes tiempos de exposición ensayados. A diferencia de lo que ocurría a tiempos cortos de exposición (1 hora) en la representación doble logarítmica del módulo de la impedancia frente a la frecuencia (Figura 4.45), en esta nueva representación se observa que el ángulo de fase cae bruscamente desde 10 Hz hasta 10 mHz. A las frecuencias más bajas (entre 10 mHz y 1 mHz) se insinúa además la contribución de una segunda constante de tiempo que se define mucho mejor en el diagrama tras 4 horas de ensayo. La posibilidad de detectar experimentalmente dos constantes de tiempo después 4 horas, indica que el electrolito ha alcanzado la

superficie metálica a través de los poros y/o defectos presentes en la imprimación. A partir de 1 y 2 días de ensayo, aparece una tercera constante de tiempo. Cada una de estas constantes de tiempo se manifiesta con la aparición de un punto máximo en las curvas que se describen en este tipo de representaciones. Según recoge la bibliografía científica, este comportamiento puede ser debido a varias causas: a) la contribución de un fenómeno de difusión semi-infinita en los poros, b) la penetración tangencial del electrolito en la interfase metal/recubrimiento, y c) una distribución de tiempos de relajación debido a una penetración heterogénea del electrolito [223].

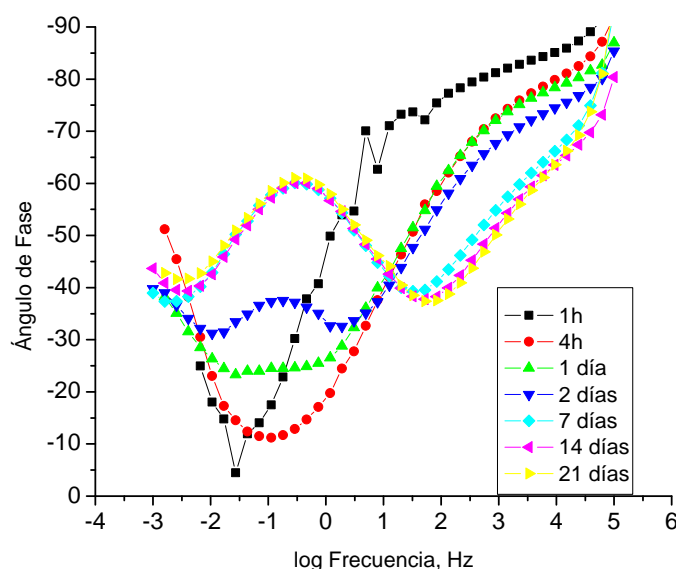


Figura 4.46 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode (Θ vs. $\log \nu$), para la imprimación control TiO_2 (25%) en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

Para intentar identificar si el fenómeno de difusión semi-infinita puede estar presente a bajas frecuencias, se pueden representar la parte real e la imaginaria del vector impedancia frente al valor de la $\omega^{-1/2}$ [224]. La Figura 4.47 muestra esta representación al cabo de un día de exposición. Se observa que a bajas frecuencias tanto la parte real como la componente imaginaria del vector impedancia describen tramos lineales, tal como ocurre en fenómenos que cumplen las leyes de Fick. Por tanto, la aparición de la tercera constante de tiempo puede estar asociada al transporte de masa dentro de los poros, en cuyo caso los espectros de impedancia se pueden analizar con el circuito equivalente descrito en la Figura 3.5, el cual contenía un elemento difusivo. Este mismo circuito equivalente ha sido muy utilizado para estudiar sistemas

metal/recubrimiento basados en sustratos metálicos variados, como por ejemplo acero [225-227], acero galvanizado [148], y aleaciones de aluminio [217, 228].

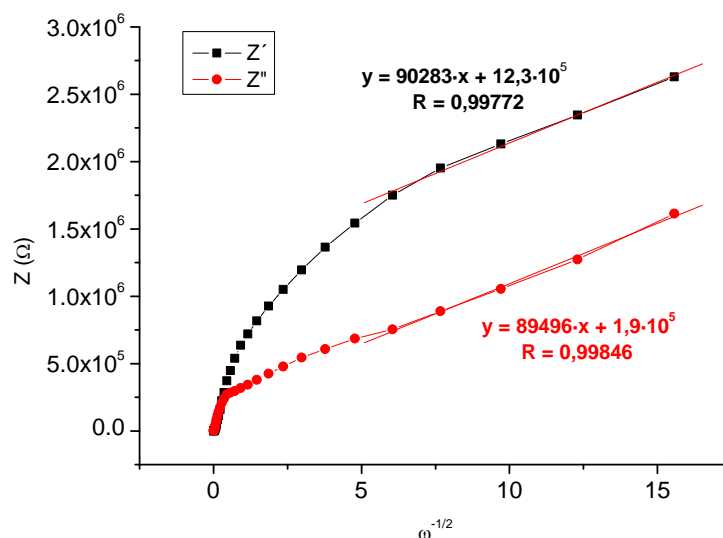


Figura 4.47 – Representación de Z' y Z'' frente a $\omega^{-1/2}$, tras 1h de exposición del recubrimiento control TiO_2 (25%) en Na_2SO_4 0,1M.

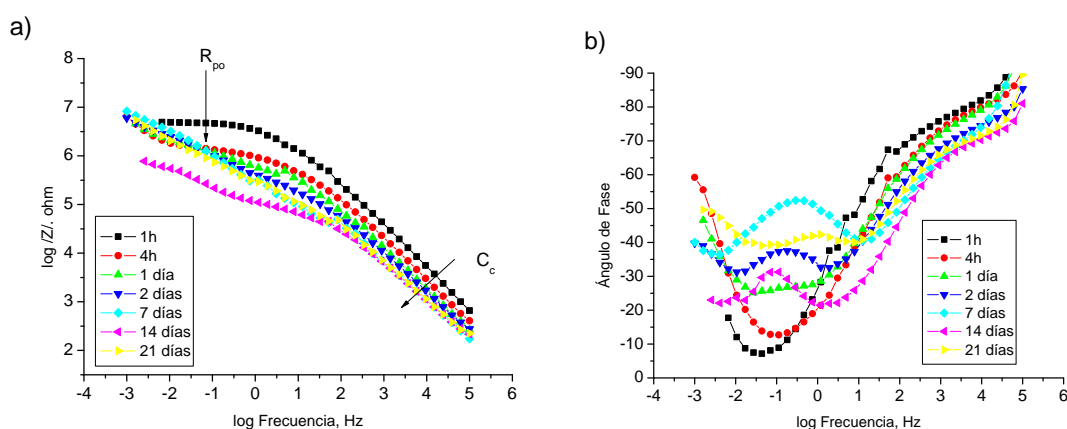


Figura 4.48 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación control TiO_2 (25%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

Como se observa en la Figura 4.48, la evolución del diagrama de impedancia de la imprimación control de TiO_2 (25%) en contacto con una solución acuosa de NaCl 0,1M es similar a la obtenida cuando el sistema estaba en contacto con la solución de Na_2SO_4 0,1M (Figura 4.45). C_c aumenta con el tiempo de ensayo, alcanzando un valor prácticamente constante a partir de los 7 días de ensayo. También se observa un descenso del valor de R_{po} al pasar de 1h a 4h de exposición, aunque en este caso el descenso es menos pronunciado que el que experimentaban las muestras en contacto

con Na_2SO_4 0,1M, aunque el valor de R_{po} tras 4h es muy similar en ambos electrolitos. Para la imprimación control TiO_2 (25%) expuesta a soluciones acuosas de NaCl 0,1M, el valor del módulo de la impedancia $|Z|$ tampoco puede asociarse únicamente al valor de R_{po} tras 1h, ya que la aparición de una segunda constante de tiempo, indica que a tiempos cortos de exposición ya intervienen en la respuesta de impedancia los elementos del circuito asociados al proceso de corrosión (C_{dl} y R_{ct}).

Si se comparan los resultados obtenidos con las muestras ensayadas en Na_2SO_4 0,1M con los obtenidos con las muestras sometidas a las soluciones acuosas de NaCl 0,1M, en la representación del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia se observa que con el tiempo de ensayo experimentan una evolución similar (Figura 4.48). La presencia de dos constantes de tiempo, ya desde el inicio del ensayo de inmersión, indica que la imprimación utilizada presenta un bajo efecto barrera, lo que provoca el inicio del proceso de corrosión metálica. La aparición de una tercera constante de tiempo ocurre nuevamente entre 1 y 2 días de ensayo, asociada nuevamente a un proceso de difusión semi-infinita. Hasta los 7 días de inmersión, las muestras sometidas a los dos electrolitos ensayados no presentan diferencias significativas. Sin embargo, a tiempos de inmersión mayores (14 y 21 días) se observa que los diagramas de impedancia de las muestras en contacto con soluciones acuosas de NaCl 0,1M siguen evolucionando, debido fundamentalmente a la mayor agresividad de los iones Cl^- .

Para poder obtener más información de los diagramas de impedancia, se puede hacer un ajuste con el circuito equivalente correspondiente, en función de las constantes de tiempo presentes en cada caso, el cual proporciona los valores de C_c , R_{po} , C_{dl} y R_{ct} entre otros. La Figura 4.49 muestra la evolución de los valores de resistencia (R_{tot} , R_{po} y R_{ct}) con el tiempo. Como se comentó anteriormente, para 1h de exposición el diagrama de impedancia se ajusta a circuito equivalente simple, formado sólo por un par de elementos eléctricos R_{po} y C_c , conectados en paralelo. A partir de 4h y a mayores tiempos de inmersión, el trazado de los diagramas de impedancia se complica y ya no es suficiente el circuito anterior, por lo que hay que tener en cuenta otro par de elementos eléctricos, R_{ct} y C_{dl} , conectados también en paralelo. En la Figura 4.49 se observa que durante las primeras 48h de los ensayos de inmersión R_{po} experimenta descenso progresivo, hasta alcanzar un valor constante, aunque con ciertas fluctuaciones. Este descenso se debe a la degradación del recubrimiento debido a la penetración del electrolito a través de los poros y/o defectos presentes, alcanzando un valor por debajo de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, característico de un recubrimiento que no ejerce una buena protección por

efecto barrera. Estas fluctuaciones pueden ser atribuidas a cambios en el espesor de los productos de corrosión [229], y bloqueo de las vías conductoras por estos productos de corrosión [144, 230].

El bajo valor de R_{po} apenas contribuye al valor de R_{tot} , siendo el valor de R_{ct} el que más peso aporta al valor de R_{tot} , como indica la similitud de ambos parámetros durante el tiempo de ensayo. Por lo tanto, para estos sistemas metal/recubrimiento, el valor de R_{tot} es equivalente al valor de R_{ct} , el cual será utilizado para el análisis de los resultados. Además, esta equivalencia cuestiona si el valor de R_{po} obtenido tras el ajuste del diagrama de impedancia con una única constante de tiempo, se debe únicamente al recubrimiento o realmente se debe a la contribución de R_{po} y R_{ct} , la cual será discutida más adelante.

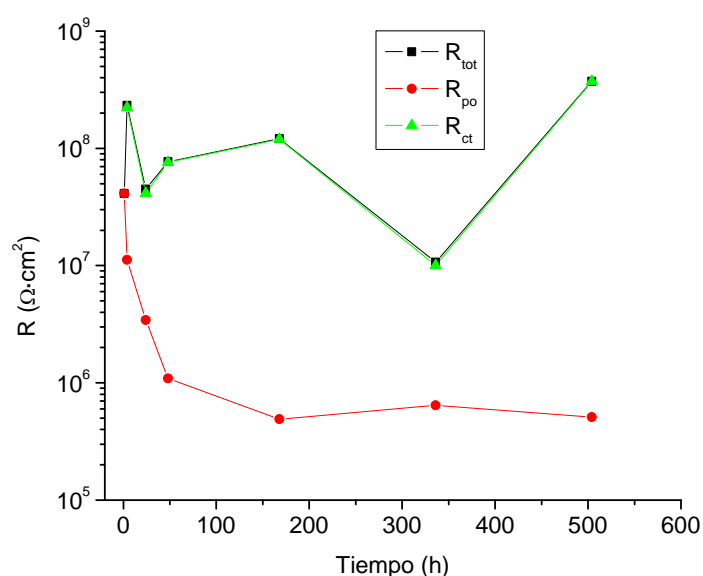


Figura 4.49 - Evolución de los valores de resistencia para la imprimación control TiO_2 (25%) con el tiempo de ensayo en NaCl 0,1M.

El valor de R_{ct} presenta una variación irregular, con aumentos y descensos de su valor con el tiempo de ensayo. En general, un aumento de la resistencia se asocia a una mayor protección del metal, sin embargo, estas oscilaciones pueden ser debidas a la formación de productos de corrosión inicialmente protectores en la interfase metal/pintura, que son desestabilizados posteriormente, provocando variaciones cíclicas de este parámetro en lugar de favorecerse un aumento estable de la protección metálica. También es importante indicar que el valor de R_{ct} se mantiene entre 10^7 - $10^9 \Omega \cdot cm^2$, varios órdenes de magnitud mayor que para el metal desnudo (Tabla 4.25). Una posible explicación para justificar esta diferencia, consistirá en que este parámetro es

inversamente proporcional al área de metal activa (área de base de los poros susceptible a sufrir el proceso de corrosión, donde el electrolito contacta con el sustrato metálico), el cual es mucho menor en un sistema metal/pintura, comparado con un metal desnudo expuesto directamente a un electrolito.

La Figura 4.50 muestra la variación de la C_c y de la C_{dl} con el tiempo de ensayo. Con respecto a la C_c se observa un ligero aumento desde comienzo del ensayo de inmersión hasta las primeras 48h, y a partir de ahí permanece prácticamente constante. De igual manera que afecta al valor de R_{po} , la entrada de electrolito da lugar a un aumento de la C_c debido a un incremento en la constante dieléctrica como resultado de la absorción de agua [231]. El descenso del espesor efectivo de la película también puede provocar un aumento del valor de C_c [229].

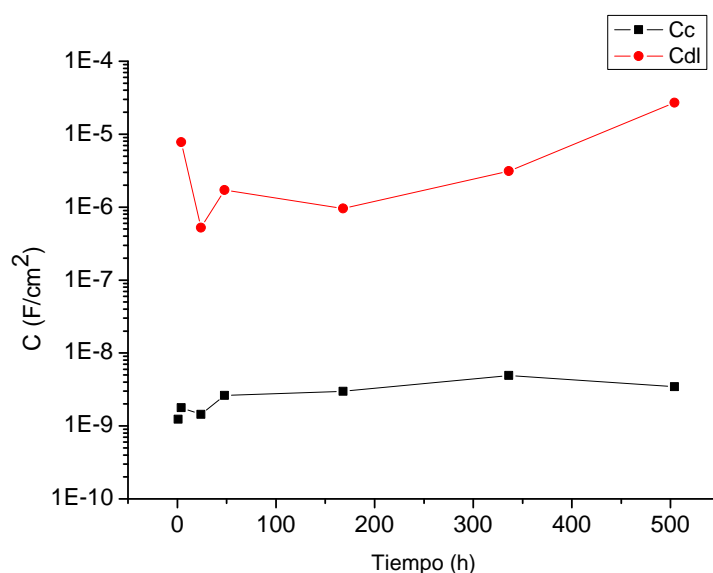


Figura 4.50 - Evolución de los valores de capacidad para la imprimación control TiO_2 (25%) con el tiempo de ensayo en NaCl 0,1M.

Con respecto al valor de C_{dl} se observa un descenso de su valor a las 24h de ensayo, seguido de un aumento adquiriendo el valor más alto ($27\mu\text{F}/\text{cm}^2$) tras 21 días de ensayo, muy parecido a la capacidad obtenida para el metal desnudo tras 14 días (Tabla 4.25). Este parámetro ha sido ampliamente utilizado como una medida del área del recubrimiento deslaminada (A_d). Una vez que se conoce el valor de la capacidad de la doble capa específica para un área determinada en un metal desnudo (C_{dl0}), se puede calcular el valor del A_d con cada valor correspondiente de C_{dl} del sistema metal/recubrimiento a cada tiempo: $A_d = C_{dl}/C_{dl0}$. Este parámetro suministra

información sobre la proporción de área mojada [232-235]. Sin embargo, varios estudios realizados sobre acero dulce y acero galvanizado pintados con recubrimientos que contenían pigmentos anticorrosivos, indicaron que C_{dl} era más una medida del área electroactiva que del área deslaminada, por lo que esta variable puede dar información sobre el estado electroquímico de la superficie (activo-pasivo) [106]. En concordancia con esta afirmación, estudios realizados por Mansfeld et al. utilizando tratamientos de conversión en aleaciones de aluminio, comprobaron que este parámetro da información sobre la mayor o menor pasividad del metal [220-222]. Así, mostraron que el aumento de un parámetro directamente proporcional a C_{dl} , se corresponde con una mayor susceptibilidad a la formación de picaduras y por lo tanto, a una menor protección anticorrosiva. Por lo tanto, C_{dl} es considerado una medida de la pasividad metálica. Esto indicaría que el descenso de este parámetro, puede deberse a la formación de productos de corrosión que protegen al metal, mientras que el aumento posterior se debe a la pérdida de protección generada por esos mismos productos de corrosión, debido a su solubilidad, porosidad o baja adherencia. Sin embargo, el descenso tan brusco observado para el valor de C_{dl} entre 4 y 24h, se puede achacar a que el sistema aún no ha alcanzado un estado estacionario a las 4h de ensayo, siendo mucho más fiable realizar el análisis de los resultados a partir de 24h en adelante. En general, este prolongado aumento y disminución del valor de C_{dl} con el tiempo, indica que el sistema estudiado es poco estable y muy cambiante, debido a su degradación y a la secuencia de procesos de corrosión-pasivación.

A modo de resumen, el análisis de los diagramas de impedancia para los diferentes sistemas metal/recubrimiento, suministra los valores de R_{tot} (que prácticamente coinciden con R_{ct} para estas imprimaciones), los valores de C_{dl} (que informan sobre el estado más o menos pasivo del metal) y el número de constantes de tiempo presentes junto al tiempo de ensayo al que aparecen.

4.3.2.2 C) Imprimación de referencia $ZnCrO_4$ (10%).

Es bien conocida la eficacia inhibidora que presentan los cromatos en la formulación de recubrimientos de pintura, debido a la capacidad de formar una capa protectora de compuestos de cromo sobre la superficie metálica. La Figura 4.51 a) muestra la evolución de los diagramas de Bode (módulo de la impedancia $|Z|$) en NaCl 0,1M con el tiempo. Se observan rectas con una única pendiente tras 1 y 4h de ensayo, características de un comportamiento puramente capacitivo. Además, la Figura 4.51 b)

muestra ángulos de fase próximos a -90° , excepto a bajas frecuencias donde empieza a cambiar su valor hasta -70° . La pérdida de ese comportamiento capacitivo se observa tras 1 día de ensayo en ambas figuras, con la presencia de un plató en torno a $10^8 \Omega$ y el aumento del ángulo de fase alcanzando un valor de -14° a bajas frecuencias, como consecuencia de un carácter más resistivo que capacitivo. Hasta 1 día se observa una única constante de tiempo en los diagramas de impedancia, sin embargo, a partir de 2 días ya es posible detectar dos constantes de tiempo. Esto significa que a partir de ese momento es posible determinar los parámetros de la constante de tiempo correspondiente al proceso de corrosión del metal (C_{dl} y R_{ct}). La evolución de ángulo de fase en el diagrama de impedancia de 2 hasta 7 días, muestra como este se desplaza desde -40° hasta -60° para 10 mHz de frecuencia (frecuencia a la cual aparece el máximo de la segunda constante de tiempo). Este desplazamiento hacia valores más capacitivos y su estabilización con el tiempo (14 y 21 días), a diferencia de lo que ocurría con la imprimación control TiO_2 (25%) (Figura 4.48), se debe al efecto del inhibidor presente en la imprimación. Nuevamente, se utilizó el ajuste de los espectros de impedancia utilizando el circuito equivalente correspondiente en cada caso.

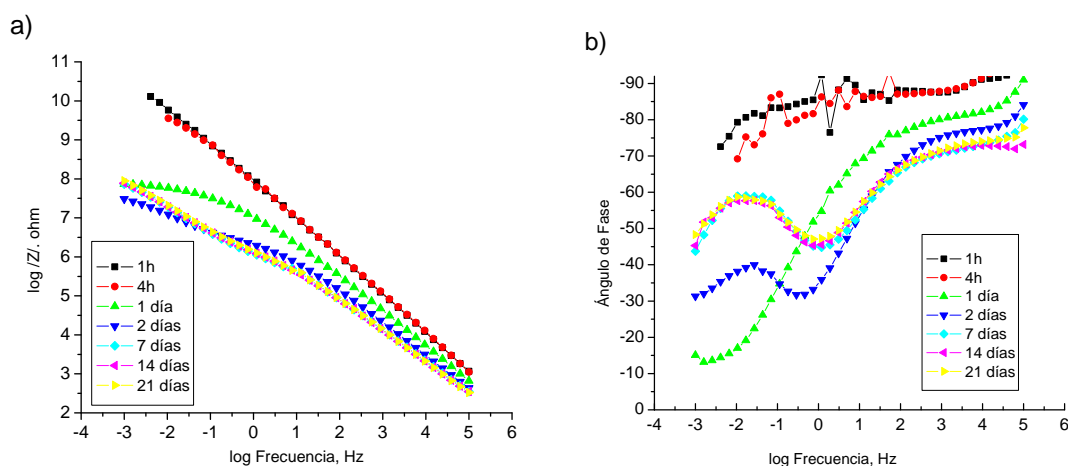


Figura 4.51 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación $ZnCrO_4$ (10%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

La Figura 4.52 muestra la variación de la resistencia y capacidad del recubrimiento con el tiempo de inmersión. Se observa que los valores de estos dos parámetros evolucionan siguiendo tendencias opuestas. La capacidad aumenta con el tiempo, mientras que la resistencia disminuye. Estas variaciones son debidas a los cambios de estructura que se producen en la película de pintura bajo la acción del electrolito. Estos cambios en la estructura pueden ser debidos al hinchamiento, a la

penetración de iones del electrolito hacia la superficie metálica a través de los poros existentes, a la variación de la constante dieléctrica por el deterioro del recubrimiento, etc. Los mismos efectos se han descrito en la literatura con sistemas de pintura similares. Puede servir de ejemplo, el hinchamiento sufrido en recubrimientos aislantes basados en baquelita y parafina, en los que se ha observado también una disminución de sus propiedades dieléctricas [229].

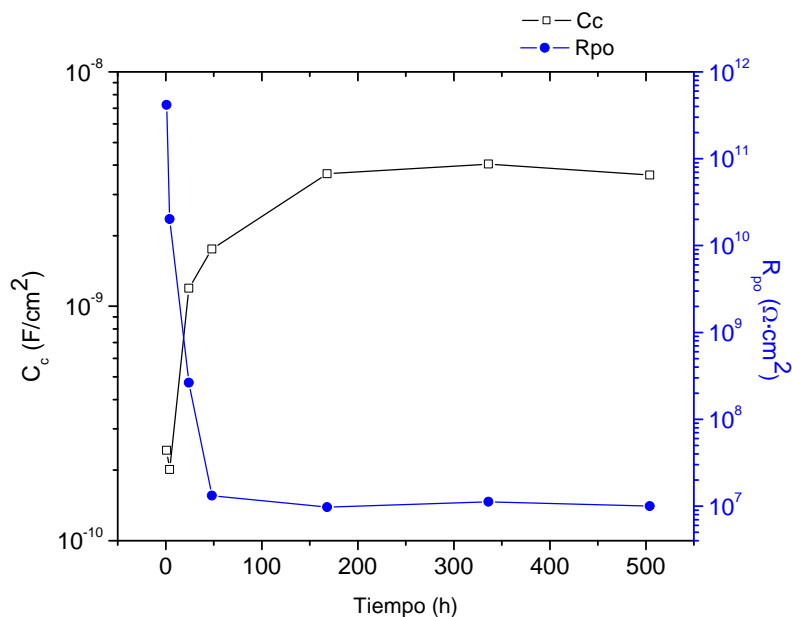


Figura 4.52 - Evolución de los valores de C_c y R_{po} para la imprimación $ZnCrO_4$ (10%) con el tiempo de ensayo en NaCl 0,1M.

En La Figura 4.52 se observa que, a tiempos de inmersión cortos (1h-4h), los recubrimiento basados en la imprimación $ZnCrO_4$ (10%) presentan valores de R_{po} muy altos. En este periodo se observaba que en el trazado del diagrama de impedancia solo intervenía una constante de tiempo (Figura 4.51). A tiempos de inmersión mayores (4h-48h de ensayo), se observa una caída de los valores de R_{po} de más de 4 órdenes de magnitud. Esta caída coincide con la aparición de una segunda constante de tiempo en los diagramas de impedancia (Figura 4.51). Tras esta etapa transitoria el sistema alcanza el estado estacionario, durante el cual los valores de R_{po} permanecen prácticamente constantes hasta el final del ensayo de inmersión, 500h (Figura 4.52). Paralelamente, se observan también dos etapas en la variación de C_c con el tiempo de inmersión. Se observa una etapa transitoria para tiempos de inmersión cortos (1-148h), durante la cual los valores de C_c aumentan bruscamente, seguida de una etapa estacionaria, durante la

cual los valores de C_c se mantienen constantes hasta el final del ensayo de inmersión, 500h (Figura 4.52).

La Figura 4.53 muestra la evolución de los valores C_{dl} y R_{ct} durante los ensayos de inmersión en NaCl 0,1M de los sistemas metal/recubrimiento basados en la imprimación que contiene un 10% de $ZnCrO_4$. Tanto C_{dl} como R_{ct} se han calculado a partir de los dos 2 días de ensayo, momento en el que la contribución de la segunda constante de tiempo en el trazado de los diagramas de impedancia se hace patente. El retraso de la aparición de la segunda constante de tiempo se manifiesta a los 2 días de ensayo, en lugar de lo que ocurría con la imprimación control TiO_2 (25%), con la que dicha constante de tiempo comenzaba a resolverse a las 4h de ensayo. Es posible que esta diferencia de comportamiento se deba a la acción inhibidora del $ZnCrO_4$. La estabilización observada en los valores de C_{dl} y R_{ct} en los sistemas que contienen $ZnCrO_4$, en el periodo comprendido entre 14 y 21 días, podría estar justificada por la acción inhibidora de este pigmento anticorrosivo.

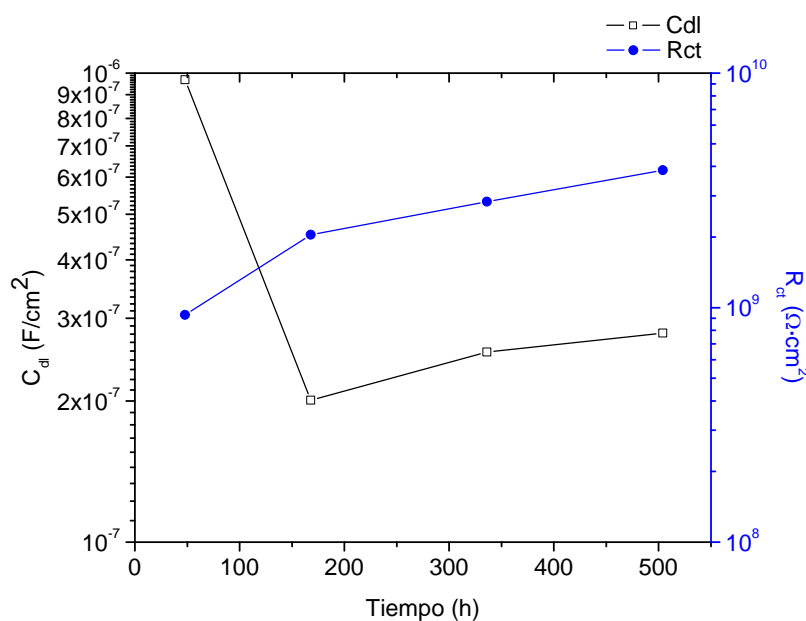


Figura 4.53 - Evolución de los valores de C_{dl} y R_{ct} para la imprimación $ZnCrO_4$ (10%) con el tiempo de ensayo en NaCl 0,1M.

Los resultados obtenidos parecen indicar que aunque en el diagrama de impedancia sólo se manifestase la contribución de una única constante de tiempo al inicio del ensayo, los valores de la resistencia se deben en realidad a la suma de dos resistencias, R_{po} y R_{ct} . Es sabido que cuando las dos constantes de tiempo, $C_{dl} \cdot R_{ct}$ y

$C_c \cdot R_{po}$, presentan valores similares es imposible diferenciar en los diagramas de impedancia la presencia de los dos procesos a los que están asociadas.

Se ha observado en todos los casos que R_{ct} es determinante en el valor final de R_{tot} . Los valores de R_{ct} y R_{tot} son prácticamente iguales, por lo que a partir de aquí se considerará en el análisis el valor de R_{tot} .

A pesar de que al finalizar el ensayo de inmersión en NaCl 0,1M, los sistemas metal/recubrimiento basados en imprimaciones que contienen un 10% de $ZnCrO_4$, presentan valores de R_{po} un orden de magnitud mayor que para la imprimación control TiO_2 (25%) (Figura 4.49), los resultados mostrados en las Figuras 4.51-4.53 confirman nuevamente la baja protección barrera proporcionada por estas imprimaciones. El efecto de una baja protección barrera se estudiará como afecta al resto de imprimaciones formuladas con pigmentos de intercambio iónico, aunque en el caso de los cromatos no tiene por que disminuir la efectividad a la hora de proporcionar protección al aluminio [236]. Nuevamente, los parámetros R_{ct} y C_{dl} proporcionan una valiosa información sobre el estado activo-pasivo del metal y también sobre el poder inhibidor del pigmento anticorrosivo que se contiene la imprimación.

4.3.2.2 D) Imprimaciones HT-V (5, 10 y 15%).

La Figura 4.54 muestra la evolución de los diagramas de Bode de los sistemas metal/recubrimiento basados en la imprimación HT-V (5%) durante el ensayo de inmersión de estos sistemas en NaCl 0,1M. Tras 1h de exposición, los diagramas de impedancia (representación de Bode) presentan un comportamiento prácticamente capacitivo, asociado a unas buenas propiedades dieléctricas, con un valor del ángulo de fase próximo a -90° , que comienza a decaer en las últimas dos décadas de frecuencias, hasta llegar a valores en torno a -50° . Según aumenta el tiempo de ensayo, el ángulo de fase experimenta una disminución paulatina a las bajas frecuencias, como consecuencia del ingreso de electrolito en el recubrimiento. Este comportamiento indica que en el recubrimiento se empiezan a desarrollar vías o caminos conductores por donde el agua y los iones que éste contiene pueden ingresar más fácilmente. Pero si se comparan estos resultados con las imprimaciones control TiO_2 (25%) y referencia $ZnCrO_4$ (10%), se observa una diferencia significativa, ya que el descenso del $|Z|$ a bajas frecuencias no es brusco en ningún momento, sino que se produce de forma progresiva con el tiempo de ensayo. Esta diferencia se atribuye a la actuación del pigmento anticorrosivo HT-V.

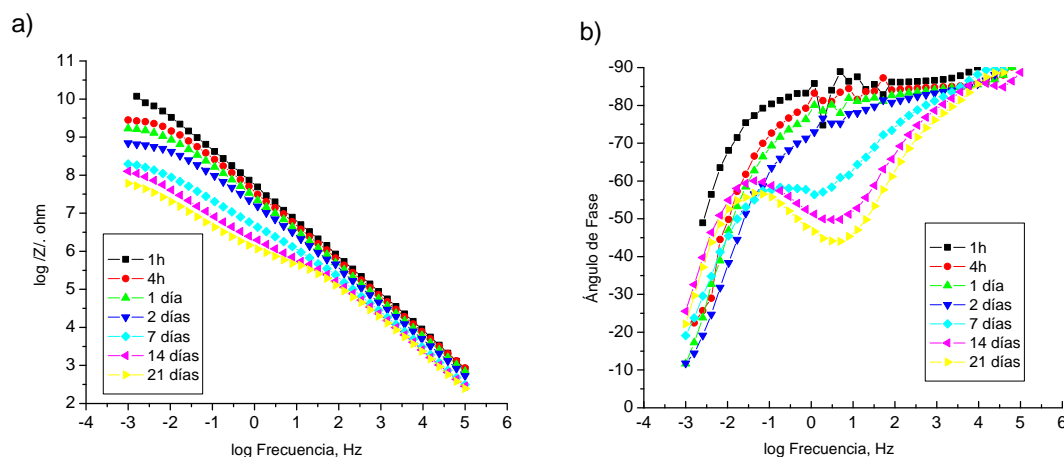


Figura 4.54 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación HT-V (5%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

Las Figuras 4.55 y 4.56 muestran, respectivamente, la evolución de los diagramas de Bode de los sistemas metal/recubrimiento basados en la imprimación HT-V (10%) y (15%), durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M. Estos diagramas muestran varias similitudes con los obtenidos para los sistemas metal/recubrimiento basados en la imprimación HT-V (5%), como indica el lento y progresivo descenso observado con el tiempo de ensayo en los valores del módulo de la impedancia ($|Z|$) a bajas frecuencias. También se observa en estos diagramas, a partir de los 7 días de inmersión, la contribución de una segunda constante de tiempo, que permite calcular los parámetros del proceso de corrosión, no observándose en ninguno de los casos la aparición de una tercera constante de tiempo, fenómeno que comúnmente sólo aparece en sistemas metal/recubrimiento altamente deteriorados por la degradación del recubrimiento y por el proceso corrosivo de la base metálica, provocados ambos por la acción del medio electrolítico. En cuanto a las diferencias encontradas entre las tres imprimaciones, se observa que a partir de 1h del ensayo de inmersión, el ángulo de fase cae desde los valores cercanos a -90° que presentaba a altas y medias frecuencias, hasta valores próximos a -10° a bajas frecuencias (1-10 mHz), con las imprimaciones HT-V (10%) y (15%), mientras que sólo cae a valores próximos a -50° para las bajas frecuencias, con la imprimación HT-V (5%). Estos valores del ángulo de fase a bajas frecuencias, indican que la imprimación HT-V (5%) presenta una comportamiento más capacitivo que las otras dos y por tanto unas mejores propiedades protectoras (dieléctricas).

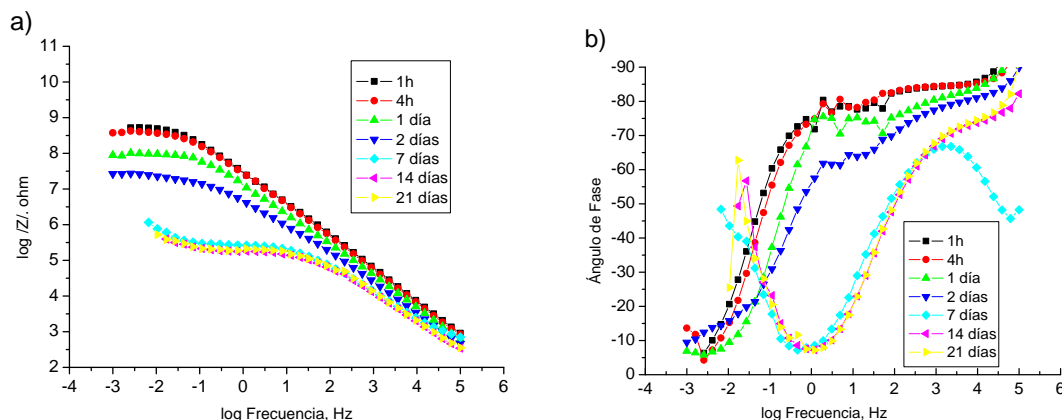


Figura 4.55 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación HT-V (10%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

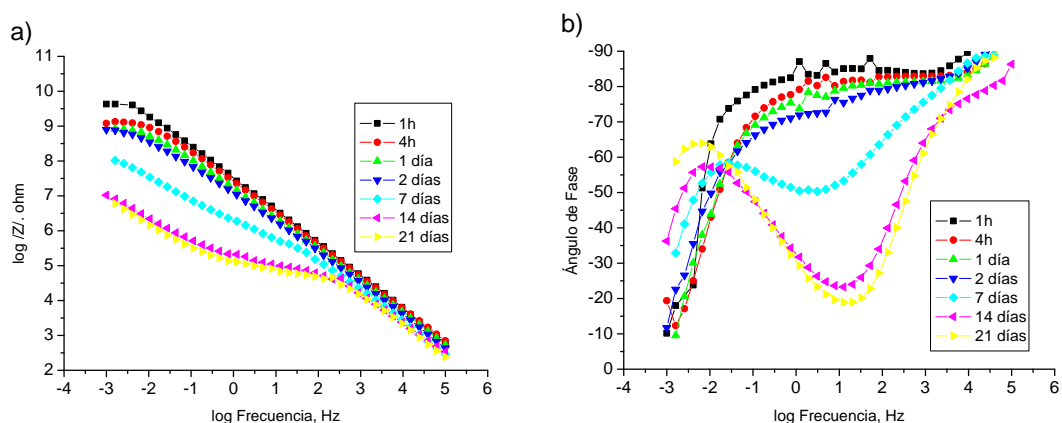


Figura 4.56 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación HT-V (15%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

La Figura 4.57 muestra la evolución de los valores R_{tot} , durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia $ZnCrO_4$ (10%), HT-V (5%), HT-V (10%) y HT-V (15%), respectivamente. Indiferentemente de las imprimaciones utilizadas, todos los sistemas metal/recubrimiento ensayados muestran un descenso progresivo del valor de R_{tot} con el tiempo, excepto en el caso del sistema basado en la imprimación control TiO_2 (25%), el cual desde el inicio del ensayo de inmersión muestra los valores más bajos de R_{tot} , es decir las peores propiedades protectoras. El descenso observado en los valores de R_{tot} se prolonga hasta las 24 h con el sistema de referencia $ZnCrO_4$ (10%), hasta las 168 h con el sistema HT-V (10%), y hasta las 336h con el sistema HT-V (15%), mientras que para el sistema HT-V (5%) el descenso se prolonga hasta el final del ensayo. La imprimación HT-V (10%) presenta el menor valor de R_{tot} y el mayor valor de C_{dl} (ambos del orden de magnitud de los valores

obtenidos para la imprimación control TiO_2 (25%), a partir de las 168h). Las otras dos imprimaciones HT-V presentan similares valores de resistencia, sin embargo, el valor de C_{dl} es mucho menor para la imprimación HT-V (5%) a partir de 336 h. La imprimación HT-V (15%), muestra un aumento brusco del valor de C_{dl} de 168h hasta 336h, lo que indica el aumento del estado activo de la superficie frente al estado más pasivo en el que se encontraba.

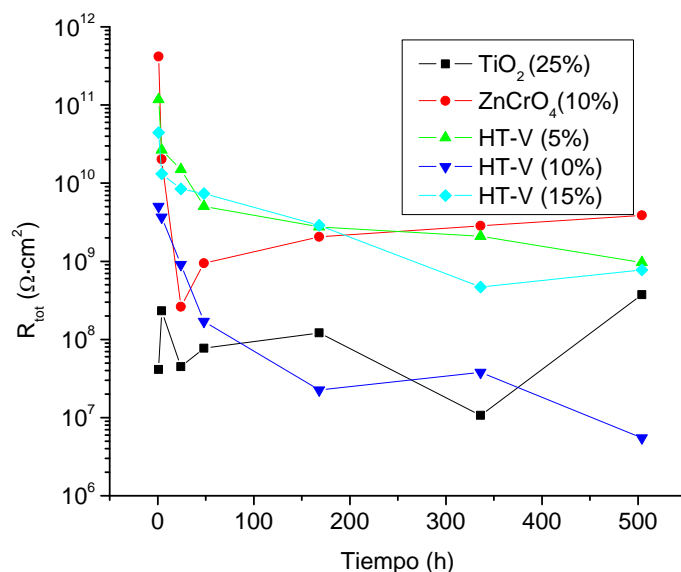


Figura 4.57 - Evolución de los valores R_{tot} durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%), HT-V (5%), HT-V (10%) y HT-V (15%), respectivamente.

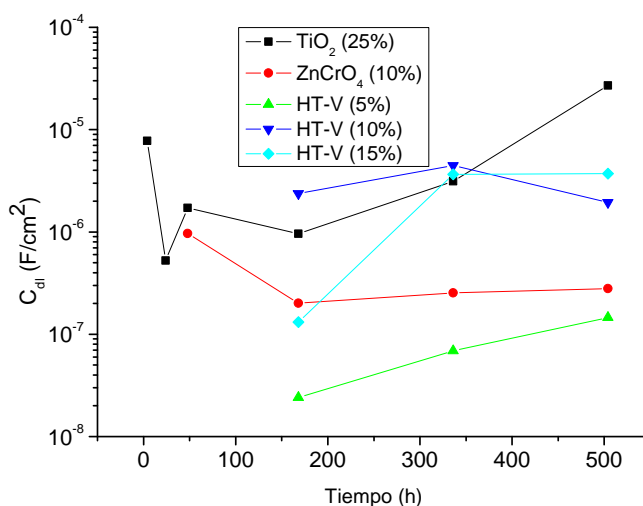


Figura 4.58 - Evolución de los valores C_{dl} durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%), HT-V (5%), HT-V (10%) y HT-V (15%), respectivamente.

Estos resultados parecen indicar que la imprimación HT-V (5%) es la que presenta mejor comportamiento frente a la corrosión. La obtención de valores de la C_{dl} similares a los de la imprimación $ZnCrO_4$ (10%), indica que ambos sistemas metal/recubrimiento ofrecen similar protección anticorrosiva, aunque posiblemente por diferentes mecanismos. El aumento progresivo de R_{tot} para la imprimación $ZnCrO_4$ (10%) a partir de las 48h, puede ser debido al efecto inhibidor que confiere al sistema la presencia de este pigmento anticorrosivo. La estabilización de los valores de C_{dl} en torno a $2 \cdot 10^{-7} \text{ F/cm}^2$ observado en los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimación que contienen $ZnCrO_4$ (10%) y HT-V (5%) (Figura 4.58), parece indicar que con estos dos sistemas una mayor superficie metálica alcanza un estado pasivo mucho más satisfactorio que el que se obtiene con el resto de las imprimaciones.

Se pueden extraer varias conclusiones al analizar estos resultados:

- Las diferentes tendencias observadas en la evolución de los valores de R_{tot} durante los ensayos de inmersión de los sistemas basados en las imprimaciones que contienen HT-V y $ZnCrO_4$ indican que el mecanismo de inhibición de estos dos pigmentos anticorrosivos es diferente.
- Cuando no hay ningún proceso de difusión presente en los diagramas de impedancia, $|Z|$ a bajas frecuencias coincide con el valor de R_{tot} . Este valor del $|Z|$ a bajas frecuencias, suele utilizarse como parámetro para el estudio del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos tanto en acero [37, 237], como en aluminio y sus aleaciones [228, 238, 239]. Sin embargo, siempre que experimentalmente sea posible obtener el valor de C_{dl} , el análisis de este parámetro puede proporcionar una valiosa ayuda para evaluar la eficiencia inhibidora de los diferentes pigmentos anticorrosivos que se han añadido a las imprimaciones. Así, por ejemplo, los sistemas basados en las imprimaciones HT-V (5%) y (15%) presentan similares valores de $|Z|$ o R_{tot} , pero gracias a que presentan distintos valores de C_{dl} se ha podido discernir que el sistema basado en HT-V (5%) presenta un mejor comportamiento anticorrosivo que el sistema basado en HT-V (15%).
- La resistencia de los sistemas metal/recubrimiento que contienen HT-V disminuye muy lentamente durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas de NaCl 0,1M, mientras que la capacidad C_{dl} aumenta ligeramente hasta alcanzar un estadio de estabilización, debido a que en estos sistemas se pone en

funcionamiento un mecanismo de protección particular basado en la actuación de este inhibidor.

- El análisis de los parámetros de R_{tot} y C_{dl} , ha permitido demostrar que la imprimación que contiene HT-V (5%) es la que proporciona al sistema metal/recubrimiento un mejor comportamiento anticorrosivo, mejor incluso que el que presenta la imprimación basada en $ZnCrO_4$.
- Es interesante indicar que durante el ensayo de inmersión, el electrolito está en continuo contacto con el inhibidor, lo que provoca una lenta lixiviación del mismo, tanto hacia la interfase metal/recubrimiento como hacia la solución electrolítica. La lixiviación del inhibidor facilita la puesta en juego de un mecanismo de protección activa de la superficie metálica.

4.3.2.2 E) Imprimaciones Si/Ca (5, 10 y 15%).

En las Figuras 4.59-4.61 se muestra la evolución de los diagramas de Bode durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en imprimaciones formuladas con distintos porcentajes del pigmento anticorrosivo Si/Ca (5%, 10% y 15%). Al cabo de 1h de inmersión en la representación del modulo de impedancia frente a la frecuencia se resuelve una única línea recta, mientras, en la representación del ángulo de fase frente a la frecuencia, se observa que en todo el dominio de frecuencias estudiado los valores del ángulo de fase son muy próximo a -90° , características de un comportamiento puramente capacitivo. Tras 4h de ensayo se observa una ligera pérdida del comportamiento capacitivo, al alejarse a bajas frecuencias los valores ángulo de fase del valor característico de -90° . Tras 1 día de ensayo se observa la pérdida total de ese comportamiento capacitivo, al producirse a bajas frecuencias un descenso brusco de los valores del módulo de la impedancia $|Z|$, aunque para la imprimación Si/Ca (10%) este descenso es menos acusado. Tras 1 día de ensayo con esta imprimación se observa en los diagramas de impedancia la actuación de una única constante de tiempo, mientras que en las otras dos imprimaciones ya se presentan dos constantes de tiempo (Si/Ca (15%)) e incluso tres (Si/Ca (5%)) que indican que en estos sistemas ya se ha iniciado el proceso corrosivo. Entre 7 y 21 días de ensayo, las tres imprimaciones presentan una lenta evolución de los diagramas de impedancia.

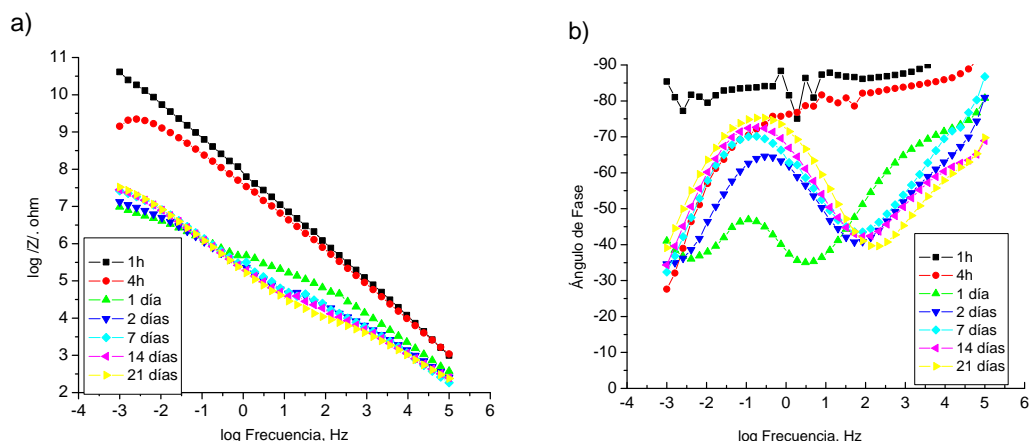


Figura 4.59 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación Si/Ca (5%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

Las diferencias entre las tres imprimaciones no son muy significativas, pero el diferente comportamiento observado puede determinarse con los parámetros obtenidos tras el ajuste con circuitos equivalentes.

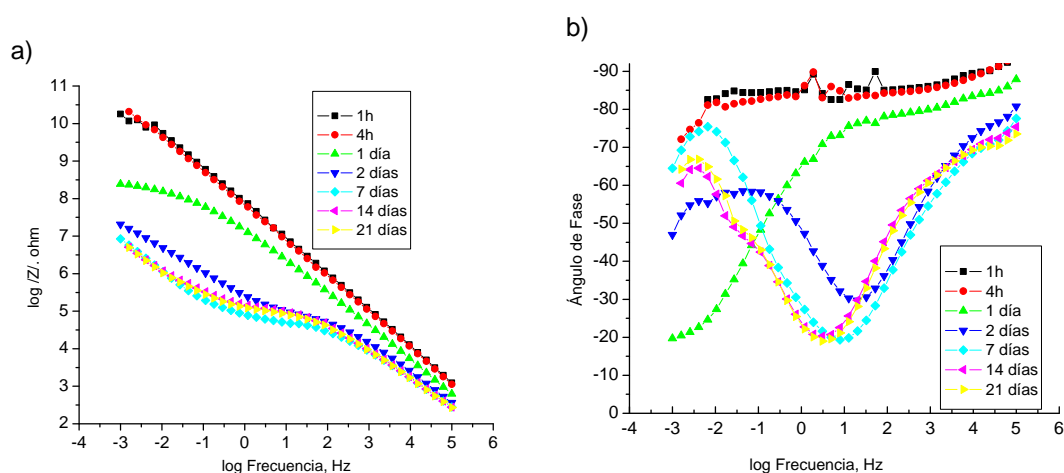


Figura 4.60 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación Si/Ca (10%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

La Figura 4.62 muestra la evolución de los valores de R_{tot} con el tiempo de ensayo. Se observa un descenso en las primeras 48h y después una estabilización del valor de la resistencia para todos los recubrimientos con inhibidor, con excepción de la imprimación Si/Ca (15%), que mantiene un descenso progresivo con el tiempo. Los valores de resistencia obtenidos son menores que los obtenidos con la imprimación de referencia $ZnCrO_4$ (10%) y mayores que la imprimación control TiO_2 (25%) en todos los casos, excepto en el caso de la imprimación Si/Ca (15%).

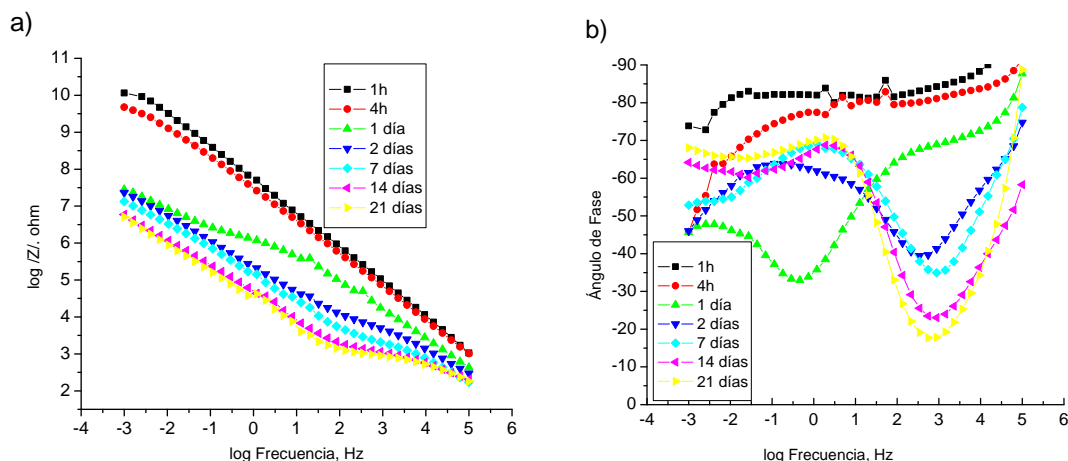


Figura 4.61 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación Si/Ca (15%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

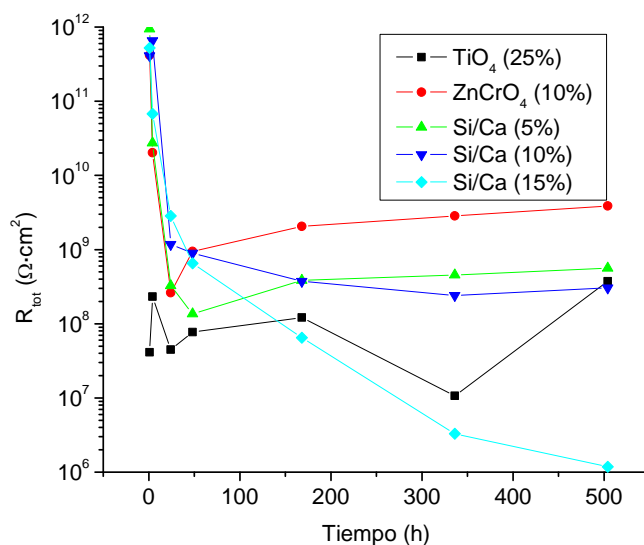


Figura 4.62 - Evolución de los valores R_{tot} durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%), Si/Ca (5%), Si/Ca (10%) y Si/Ca (15%), respectivamente.

La Figura 4.63 muestra la evolución de los valores C_{dl} para las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%) y Si/Ca durante los ensayos de inmersión en NaCl 0,1M. La imprimación Si/Ca (5%) presenta las mayores resistencias, R_{tot} y las menores capacidades, C_{dl} . Entre las 24h y 500h de ensayo se observa un lento descenso del valor de la C_{dl} . Este comportamiento es debido al efecto del inhibidor del pigmento anticorrosivo. Si se realiza una comparación con la imprimación Si/Ca (10%), los valores de R_{tot} son parecidos, mientras que la C_{dl} es un orden de magnitud mayor para este último sistema. Esta diferencia indica que aunque hay un efecto del inhibidor, la

superficie metálica permanece algo más activa que la imprimación anterior. Por último, la imprimación Si/Ca (15%) presenta valores intermedios de C_{dl} , que se mantienen constante por el efecto del inhibidor del Si/Ca, aunque R_{tot} presenta un descenso brusco con el tiempo. Esta pérdida de resistencia puede estar favorecida por los fenómenos de difusión observados en los diagramas de impedancia a bajas frecuencias a partir de los 7 días de ensayo.

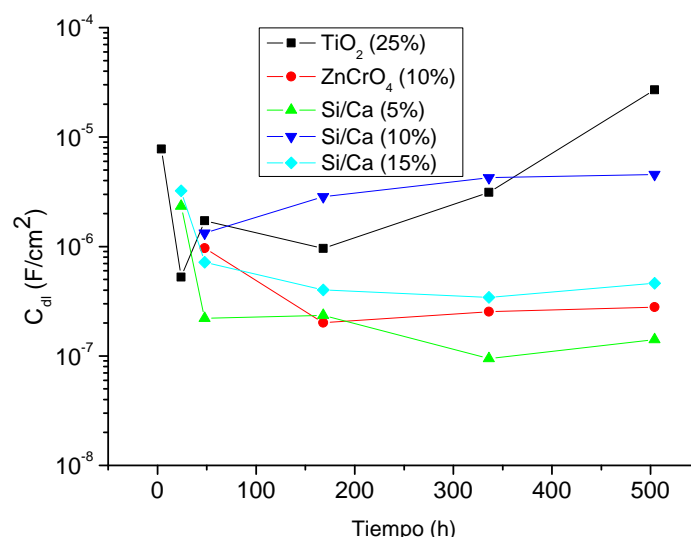


Figura 4.63- Evolución de los valores C_{dl} durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%), Si/Ca (5%), Si/Ca (10%) y Si/Ca (15%), respectivamente.

Finalmente, es importante hacer una observación en cuanto a la variación de la C_{dl} para las imprimaciones Si/Ca (5%) y (15%), las cuales presentan un descenso entre 24h y 48h, similar al que ocurre para la imprimación control TiO₂ (25%). Este comportamiento puede ser debido a un efecto protector provocado por la formación de productos de corrosión. La presencia de Si/Ca hace que se estabilice el valor del parámetro C_{dl} , mientras que su ausencia provoca un aumento a tiempos mayores de ensayo. Es necesario comparar estos resultados obtenidos con los obtenidos en los diferentes ensayos aplicados (naturales y acelerados), ya que esta información es insuficiente para discriminar entre el mejor comportamiento de una imprimación frente al resto. En función de los resultados obtenidos se puede concluir:

- La presencia de Si/Ca como inhibidor estabiliza los valores R_{tot} y C_{dl} del sistema metal/recubrimiento. La variación de estos parámetros es semejante a la experimentada por la imprimación ZnCrO₄ (10%).

- La similitud de los diagramas de impedancia de las imprimaciones Si/Ca con la imprimación ZnCrO_4 , indica que estos dos pigmentos anticorrosivos presentan un mecanismo de inhibición parecido.
- La imprimación Si/Ca (5%) presenta un buen comportamiento anticorrosivo. Las bajas capacidades (C_{dl}) y los altos valores de la resistencia (R_{tot}) medidos, indican que el comportamiento de esta imprimación es mejor que el que presentan las imprimaciones Si/Ca (10%) y Si/Ca (15%), aunque las diferencias mostradas entre ellas no son aún concluyentes.

4.3.2.2 F) Imprimaciones Bentonita/Ca (5, 10 y 15%).

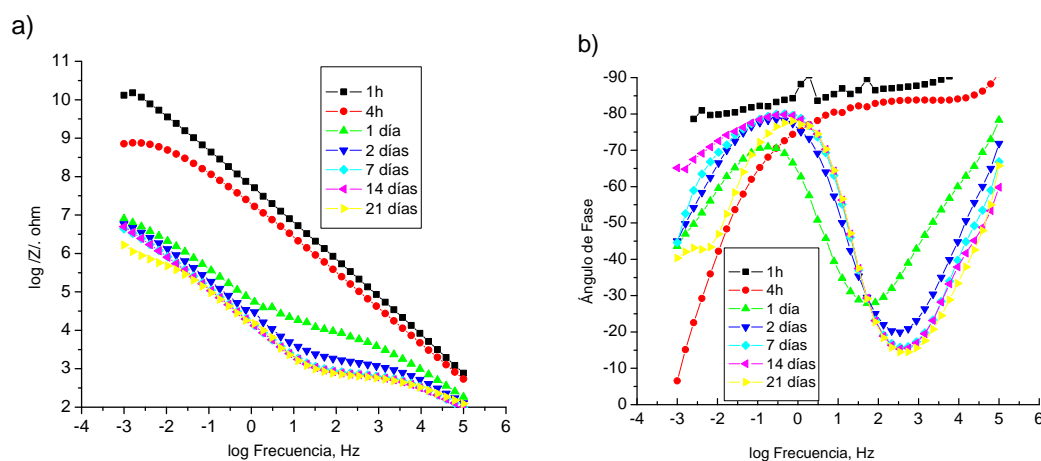


Figura 4.64 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación bentonita/Ca (5%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

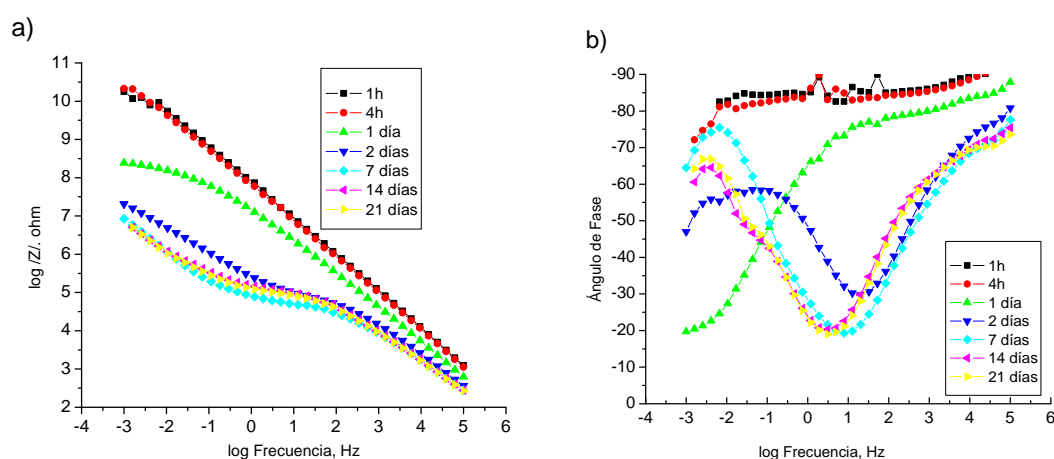


Figura 4.65 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación bentonita/Ca (10%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

Las Figuras 4.64-4.66 muestran la evolución de los diagramas de Bode con el tiempo, obtenidos para las imprimaciones formuladas con el pigmento anticorrosivo que contienen bentonita/Ca (5%), (10%) y (15%), respectivamente. Las tres imprimaciones presentan un comportamiento general muy similar a las imprimaciones que contienen Si/Ca y ZnCrO₄. Todas presentan un comportamiento capacitivo tras 1 hora de ensayo, y posteriormente muestran un descenso brusco del $|Z|$ a bajas frecuencias. Este cambio brusco ocurre a diferentes tiempos de ensayo, 1 día para la imprimación con bentonita/Ca (5%), 2 días para la imprimación con bentonita/Ca (10%) y 4 horas para la imprimación con bentonita/Ca (15%). Además, para cada uno de estos tiempos de inmersión, los diagramas de impedancia pasan de estar influidos por una única constante de tiempo a estar influidos por dos constantes de tiempo para dos de las imprimaciones, las que contienen bentonita/Ca (5%) y (10%) y tres constantes en el caso de la imprimación que contiene bentonita/Ca (15%). Nuevamente, para cada uno de estos tiempos de ensayo los diagramas de impedancia adquieren una forma que varía poco con el tiempo de ensayo (hasta los 21 días), pero no se mantienen constantes como en el caso de las imprimaciones que contienen pigmento Si/Ca.

Antes de analizar los valores obtenidos de cada parámetro es interesante analizar la repuesta en impedancia de la imprimación que contiene bentonita/Ca (15%). En la Figura 4.66 se observa que tras 4h de ensayo en los diagramas de impedancia de esta imprimación, ya se detecta el proceso de corrosión y que incluso es posible detectar fenómenos asociados a la difusión de especies electroactivas. En este caso, la rápida penetración del electrolito conductor a través recubrimiento se establece por caminos preferentes distribuidos aleatoriamente por la superficie del recubrimiento, debido a sus heterogeneidades y/o defectos. Cuando el electrolito consigue alcanzar la superficie metálica, puede comenzar el proceso de corrosión, y por lo tanto el comienzo de fenómenos de deslaminación y degradación del recubrimiento. Esta heterogénea penetración puede dar lugar a una distribución de procesos de relajación. La presencia de fenómenos de difusión puede justificar también la presencia de esa constante de tiempo [240]. Utilizando el método de Randles, donde se representa la parte real e imaginaria de la impedancia con respecto a $\omega^{-1/2}$, se observa que el proceso de difusión semi-infinita parece ser el responsable de esta tercera constante. Esta circunstancia parece indicar que la presencia de defectos en esta imprimación puede ser mayor que en el resto de los sistemas metal/recubrimiento, provocados posiblemente por la mayor cantidad de pigmento anticorrosivo (15%) en la formulación de este recubrimiento.

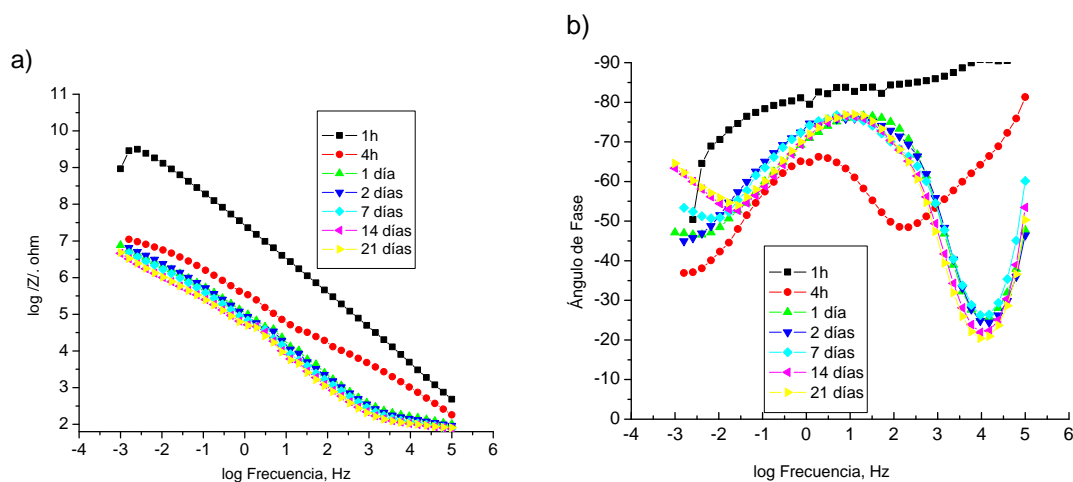


Figura 4.66 – Evolución con el tiempo de los diagramas de Bode: a) $\log |Z|$ vs. $\log v$, y b) Θ vs. $\log v$, para la imprimación bentonita/Ca (15%) en NaCl 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

En la Figura 4.67 se muestran las variaciones de R_{tot} con el tiempo de inmersión en NaCl 0,1M de las imprimaciones que contienen TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%) y bentonita/Ca (5, 10 y 15%). Todas las imprimaciones presentan un descenso brusco de la resistencia durante las primeras 24h de ensayo, aunque este descenso es mucho más acusado para las dos imprimaciones con menor y mayor cantidad de pigmento anticorrosivo (5 y 15%). A partir de ese tiempo, las imprimaciones experimentan un comportamiento diferente. La imprimación que contiene bentonita/Ca (10%) muestra un descenso progresivo de la resistencia, con un ligero aumento a 504h. La imprimación que contiene bentonita/Ca (5%) muestra otro pequeño aumento de 168h a 336h, y un brusco descenso de 366h a 504h. Por otra parte, la imprimación que contiene bentonita/Ca (15%) experimenta un aumento desde 24h hasta 168h, y posteriormente un descenso a 366h. El comportamiento de estas dos últimas imprimaciones con pigmento anticorrosivo es similar al de la imprimación control TiO₂ (25%), donde hay aumentos del valor de R_{tot} , seguido de descensos bruscos. Este comportamiento puede ser debido a la formación de productos de corrosión más o menos protectores.

La Figura 4.68 muestra la variación de la C_{dl} con el tiempo de inmersión en NaCl 0,1M de las imprimaciones que contienen TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%) y bentonita/Ca (5, 10 y 15%). Se observa que las imprimaciones con menor cantidad de inhibidor presentan valores similares para todos los tiempos ensayados, mostrando un ligero descenso para la imprimación que contiene bentonita/Ca (5%) y un ligero

aumento para la imprimación que contiene bentonita/Ca (10%). La imprimación que contiene bentonita/Ca (15%) también presenta un ligero aumento con el tiempo, aunque sus valores son un orden de magnitud más pequeños. Este comportamiento indica que el metal bajo esta imprimación se encuentra en un estado menos activo que en el caso de los sistemas metal/recubrimiento basados en las otras dos imprimaciones.

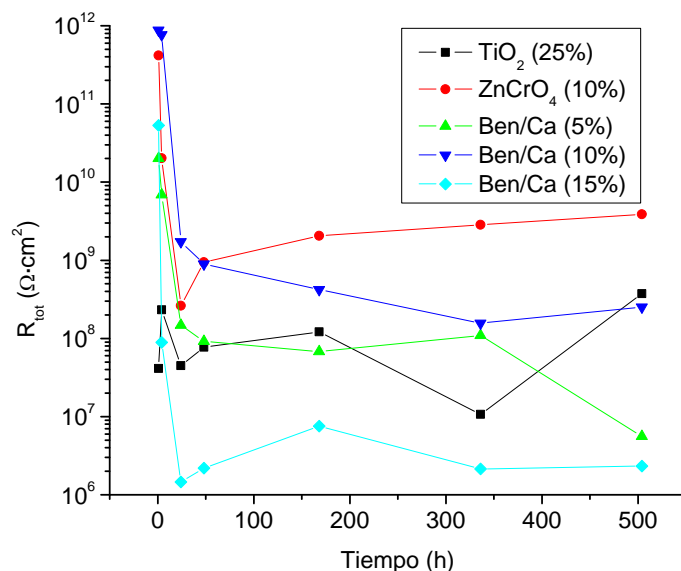


Figura 4.67 - Evolución de los valores R_{tot} durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%), bentonita /Ca (5%), bentonita /Ca (10%) y bentonita/Ca (15%), respectivamente.

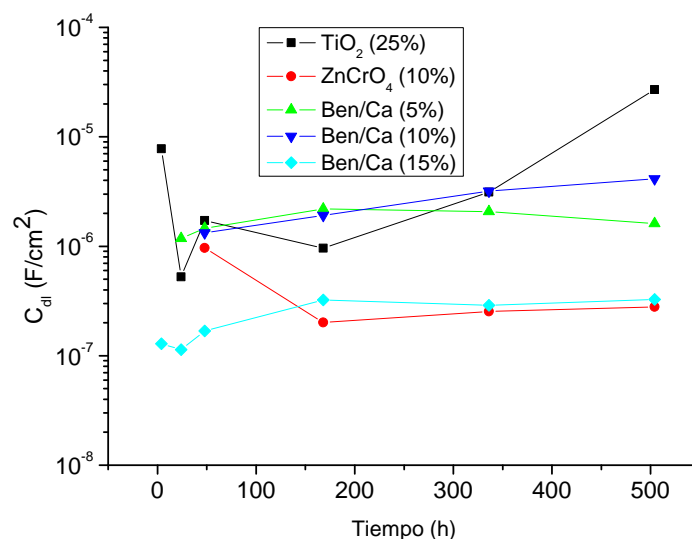


Figura 4.68 - Evolución de los valores C_{dl} durante los ensayos de inmersión en soluciones acuosas NaCl 0,1M, de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%), bentonita /Ca (5%), bentonita /Ca (10%) y bentonita/Ca (15%), respectivamente.

Acorde a estos resultados se puede concluir:

- Las imprimaciones que contienen bentonita/Ca (5 y 15%) siguen un comportamiento similar a la imprimación control TiO_2 (25%) en cuanto a la variación de R_{tot} , mientras que para la otra imprimación hay un descenso progresivo de este valor.
- Los valores de C_{dl} experimentan un ligero incremento con el tiempo de ensayo y para la imprimación que contiene bentonita/Ca (15%), el valor obtenido es similar a la imprimación ZnCrO_4 (10%).
- Los diagramas de impedancia de estas imprimaciones difieren de los obtenidos con el resto de imprimaciones, ya que rápidamente aparecen tres constantes de tiempo, por lo que no es evidente su mecanismo de inhibición.
- La imprimación que contiene bentonita/Ca (15%) muestra cierto comportamiento anticorrosivo si se atiende a sus bajos valores de C_{dl} , sin embargo esta imprimación presenta el menor valor de resistencia. Las diferencias entre las imprimaciones bentonita/Ca no son concluyentes para decidir entre ellas cual posee un mejor comportamiento anticorrosivo.

4.3.2.3 ENSAYOS ACELERADOS Y NATURALES.

Mediante la realización de ensayos acelerados es posible mostrar información sobre el comportamiento anticorrosivo de los sistemas de pintura de una forma más rápida que los ensayos naturales convencionales. A continuación se muestran los resultados obtenidos con ensayos acelerados en atmósferas con diferentes agresividad: cámara de condensación de humedad (ISO 6270-1 [159]), cámara de niebla salina (ISO 9227 [160]) y Kesternich (ISO 3231 [161], 0,2 L SO_2).

A pesar de sus ventajas, hay planteado un debate respecto a la fiabilidad de los resultados obtenidos con los ensayos acelerados. Por este motivo, se han realizado también ensayos naturales de exposición en diferentes atmósferas: una atmósfera urbana de agresividad C2-C3 (Madrid) y una atmósfera industrial de agresividad C4 (Avilés), ambas clasificadas de acuerdo a la norma ISO 9223 [158].

Antes de comenzar el análisis de resultados, es importante comentar que los tiempos de retirada de las probetas ensayadas se realizaron en función del grado progresivo de degradación que iban sufriendo, intentando obtener la máxima información posible. Para ello, se determinó la deslaminación sufrida por el

recubrimiento entorno a la incisión realizada mecánicamente. También se evaluó el grado de ampollamiento mediante la norma ASTM D-714 [241]. El tamaño y frecuencia de las ampollas se puede convertir en un valor numérico mediante la tabla de conversión de Keane [242]. Según esta norma, el grado 10 de evaluación indica un estado perfecto de la probeta y el grado 0 indica un estado catastrófico de la misma.

Además de estos métodos visuales de evaluación de los sistemas metal/recubrimiento, la utilización de la EIS como herramienta para evaluar el estado de metal pintado, complementa a la evaluación visual y permite obtener valiosa información sobre el comportamiento anticorrosivo de cada imprimación en función de las diferentes condiciones agresivas a las que están expuestas. Se realizaron medidas de EIS para cada una de las imprimaciones a cada tiempo de retirada.

4.3.2.3 A) Hidrotalcita-vanadato (HT-V).

Cada uno de los ensayos acelerados utilizados proporciona valiosa y diferente información sobre cada una de las imprimaciones formuladas con los pigmentos de intercambio iónico. Los ensayos naturales ayudan a confirmar o no las tendencias observadas en los anteriores ensayos en un caso real de aplicación.

En los ensayos acelerados basados en la *cámara de condensación de humedad*, donde los sistemas metal/recubrimiento se encuentran sometidos a condensación permanente de humedad. Esta circunstancia permite evaluar la resistencia de cada imprimación al fenómeno de ampollamiento osmótico. Este fenómeno depende de varios factores como son la solubilidad de los pigmentos anticorrosivos incorporados en el recubrimiento, la permeabilidad del recubrimiento, la adherencia al sustrato metálico, la alcalinización del metal por la presencia de pigmentos, etc.

La Figura 4.69 muestra la variación del ampollamiento con el tiempo de exposición en la cámara de condensación de humedad. Se observa que las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%) y HT-V (10%) presentan un ampollamiento en torno a 7 en las primeras 48h, mayor al de las imprimaciones HT-V. Sin embargo, entre 100 y 300h todas las imprimaciones evolucionan de forma bien diferente. En las imprimaciones control TiO_2 (25%) y referencia ZnCrO_4 (10%) el ampollamiento aumenta progresivamente hasta alcanzar valores estables, obteniendo un alto grado de ampollamiento a partir las 300h. Por último, las otras dos imprimaciones HT-V muestran un cambio brusco de ampollamiento en ese intervalo de tiempo (100h-300h), alcanzando valores de alto grado de ampollamiento. Sorprendentemente, la

imprimación HT-V (10%) no muestra un comportamiento intermedio con respecto a las otras dos imprimaciones HT-V. En la imprimación HT-V (10%) se mantiene un valor constante en ese mismo intervalo de tiempo, siendo esta imprimación la que presenta el menor grado de ampollamiento.

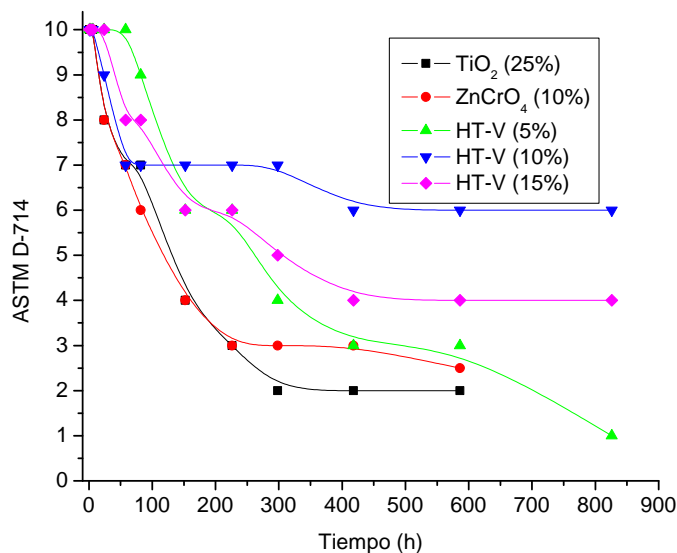


Figura 4.69 – Evolución del ampollamiento con el tiempo de acuerdo a la norma ASTM D714 y a la tabla de conversión de Keane, de las imprimaciones HT-V en el ensayo de condensación de humedad.

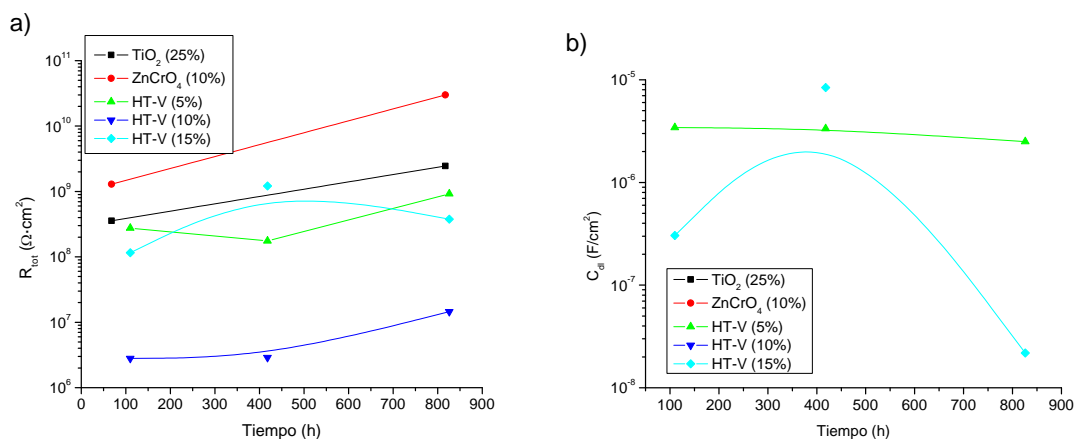


Figura 4.70 – Evolución con el tiempo para el ensayo de condensación de humedad de: a) R_{tot}, y b) C_{dl}, para las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%) y HT-V en Na₂SO₄ 0,1M.

Para evaluar el comportamiento anticorrosivo mediante EIS, se realizaron retiradas de la cámara de condensación de humedad a tres tiempos de exposición diferentes (68-110h, 418h y 826h). La Figura 4.70 muestra la evolución de la R_{tot} y C_{dl} con el tiempo, donde se observa un aumento de resistencia según aumenta el tiempo de

ensayo para todas las imprimaciones, excepto para las HT-V (5 y 15%), las cuales presentan un descenso de resistencia a diferentes tiempos de exposición. En cuanto a los valores de resistencia, es interesante indicar que la imprimación con menor ampollamiento (HT-V (10%)) muestra un menor valor de resistencia.

Los valores de C_{dl} medidos con la imprimación HT-V (5%) mantienen un valor constante durante todo el ensayo, mientras que con la imprimación HT-V (15%) se obtienen valores muy bajos ($2,2 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ tras las 816h de ensayo). Este valor de capacidad es más típico de un recubrimiento orgánico que de una doble capa electroquímica. Este comportamiento puede deberse debido al efecto inhibitor del pigmento anticorrosivo, ya que la presencia de una mayor cantidad de pigmento anticorrosivo (15%) provoca que la cantidad de aniones vanadato liberada pueda ser mayor, y por lo tanto, se pueda conseguir una mejor protección del metal por efecto del inhibidor.

En las imprimaciones HT-V (5 y 15%) se puede calcular C_{dl} gracias a que los diagramas de impedancia de los sistemas metal/recubrimiento basados en estas imprimaciones presentan más de una constante de tiempo, a diferencia de las otras imprimaciones en las que en el diagrama de impedancia sólo se manifiesta la constante de tiempo asociada a las propiedades del recubrimiento (R_{po} y C_c).

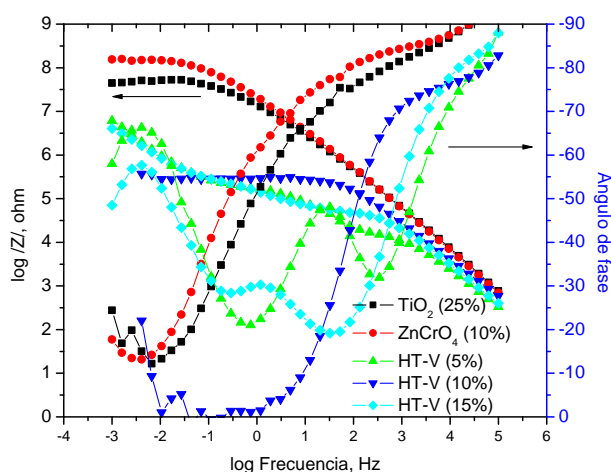


Figura 4.71 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 110h de exposición en la cámara de condensación de humedad, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

La Figura 4.71 muestra los diagramas de Bode tras la exposición de las muestras pintadas durante 110h de exposición en la cámara de condensación de humedad. En los diagramas de impedancia de los sistemas metal/recubrimiento basados en las

imprimaciones HT-V (5 y 15%) se observa la presencia de tres constantes de tiempo. Con el resto de imprimaciones, sólo se observa una única constante de tiempo. Estas diferencias se mantienen durante todo el tiempo ensayado, a pesar de que todas las imprimaciones presentan un cierto grado de ampollamiento en la inspección visual.

La posibilidad de observar más de una constante de tiempo en sistemas ampollados indica que dichas ampollas se encuentran perforadas o bien que en el recubrimiento hay defectos o canales preferentes que permiten que los tiempos de relajación sean lo suficientemente diferentes como para permitir que estos queden bien definidos en los diagramas de impedancia.

Cuando en el diagrama de impedancia se observa una única constante de tiempo, ni las ampollas y ni el recubrimiento presentan perforaciones. Una de las explicaciones dadas por Galván para justificar la respuesta de impedancia de estos sistemas, es que la señal eléctrica encuentra dos elementos capacitivos en serie, como son la C_c en la zona ampollada y la C_{dl} en la zona de la ampolla llena de electrolito [18]. Por lo tanto, si como habitualmente ocurre la $C_{dl} \gg C_c$, la capacidad resultante de ambas componentes en serie será prácticamente igual al valor de la más pequeña (C_c), por lo que el sistema metal/recubrimiento con ampollas no perforadas se comporta frente a las medidas de impedancia igual que un recubrimiento sin ampollas, lo que pone de manifiesto que algunos efectos de la película de pintura no son detectables con las medidas eléctricas [18]. Esta justificación sirve para indicar que aunque los valores de R_{tot} obtenidos son altos para las imprimaciones, los fenómenos de deslaminación y corrosión están produciéndose en la interfase metal/recubrimiento, por lo que la utilización del parámetro R_{tot} en un sistema ampollado dificulta la evaluación del comportamiento anticorrosivo. De hecho, un menor ampollamiento en una imprimación, indicaría una menor deslaminación, y por lo tanto, una menor degradación del sistema, como ocurre con la imprimación HT-V (10%), que casualmente presenta el menor valor de R_{tot} .

Varias son las ideas que se pueden extraer del análisis de estos resultados:

- Todas las imprimaciones presentan un cierto grado de ampollamiento. La imprimación HT-V (10%) es la que presenta el menor grado de ampollamiento y el menor valor de R_{tot} en este ensayo.
- Las imprimaciones se pueden clasificar en dos grupos en función del grado de ampollamiento que presenten. Un grupo está formado por las imprimaciones HT-V (5 y 15%), las cuales resisten 150h hasta alcanzar un ampollamiento

considerable (6). En un segundo grupo de imprimaciones, se encuentran aquellas en las que la formación de ampollas se produce prácticamente desde el inicio del ensayo ($< 100h$).

- La técnica de impedancia permite clasificar también las imprimaciones en dos grupos, en función del número de constantes de tiempo que se observen en los diagramas de impedancia. Estos grupos coinciden con los indicados anteriormente en función de su ampollamiento. Sin embargo, se ha encontrado una limitación con esta técnica, ya que no puede ser utilizada para evaluar el grado de deterioro de recubrimientos orgánicos ampollados que no presentan perforaciones.
- El poder inhibidor del pigmento en la imprimación HT-V (15%) es mayor que en la imprimación HT-V (5%), según indican los valores calculados para la capacidad C_{dl} , a partir de los diagramas de impedancia. No se ha podido evaluar la capacidad de la doble capa de la imprimación HT-V (10%), porque en este caso en el diagrama de impedancia sólo se manifiesta la constante de tiempo relacionada con las propiedades del recubrimiento (R_{po} y C_c).

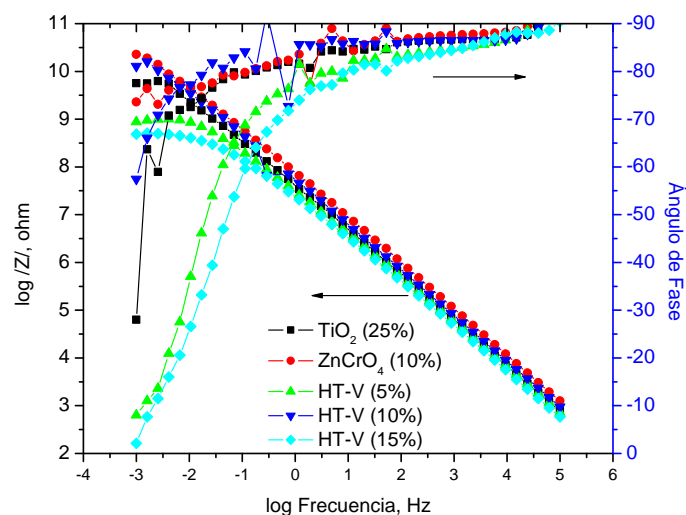


Figura 4.72 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 576h de exposición en la cámara de niebla salina, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

En los ensayos acelerados de *niebla salina*, los sistemas metal/recubrimiento se someten a una niebla artificial producida con una solución acuosa de NaCl al 5%. La cámara de niebla permite además controlar las condiciones de humedad y temperatura. Con este ensayo se pretende simular el ambiente de una atmósfera marina y permite

evaluar el comportamiento de los sistemas metal/recubrimiento bajo la agresión de los iones cloruro.

El grado de ampollamiento de los sistemas sometidos al ensayo de la niebla salina no refleja diferencias significativas. Independientemente de la imprimación utilizada, todos los sistemas alcanzan un grado de ampollamiento comprendido entre 9 y 10. Las medidas de impedancia se han realizado después de someter las muestras a diferentes tiempos de exposición en la cámara de niebla, concretamente tras 168h, 408-432h, 564-576h y 780h de exposición. La Figura 4.72 muestra los diagramas de Bode de las imprimaciones ensayadas, tras 576h de exposición en la cámara de niebla salina. Los diagramas de impedancia obtenidos muestran una única constante de tiempo independientemente de la imprimación utilizada y del tiempo de ensayo. En este caso, se han utilizado como herramienta de análisis los valores del ángulo de fase a bajas frecuencias. El criterio es relacionar unas buenas propiedades de protección del metal con los valores del ángulo de fase más próximos a -90° esté y que este se mantenga en el mayor rango de frecuencias posible [147]. En un condensador ideal, la representación del ángulo de fase frente al logaritmo de la frecuencia produce una línea recta con un valor del ángulo de fase igual a -90° independientemente de las frecuencias aplicadas. El punto en el que comienza a producirse una desviación de este comportamiento se define como frecuencia de ruptura (“breakpoint frequency”). El símil de este concepto trasladado a un sistema metal/recubrimiento en contacto con un medio corrosivo sirve para evaluar la pérdida de propiedades dieléctricas del recubrimiento, debido a la nucleación y desarrollo de canales preferentes y/o defectos. Cuanto mayor es el alejamiento de los valores con respecto a los -90° esperados, peor es el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento. En la Figura 4.72 se pueden observar varios ejemplos opuestos en función del comportamiento anticorrosivo de las imprimaciones estudiadas. Se observa que tras 576h de exposición al ensayo de la niebla salina, las imprimaciones HT-V (5 y 15%) presentan un valor del ángulo de fase a bajas frecuencias próximo a 0° , lo que indica para este tiempo de ensayo de 576h, la impedancia de estas imprimaciones presenta una componente principalmente resistiva. El resto de las imprimaciones ensayadas presentan un comportamiento opuesto, con valores del ángulo de fase comprendidos entre -60° y -80° , asociados principalmente a un comportamiento capacitivo.

La Figura 4.73 muestra la evolución de los valores de R_{tot} en función del tiempo de exposición a la niebla salina de las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia

ZnCrO₄ (10%) y HT-V (5,10 y 15%). La evolución de los valores de la resistencia R_{tot} durante el ensayo de la niebla salina es similar a la observada en el ensayo de condensación de humedad. R_{tot} experimental aumenta con el tiempo de ensayo para todas las imprimaciones. Entre 408h-432h de exposición a la niebla salina, las imprimaciones referencia ZnCrO₄ (10%) y HT-V (10%) son las que muestran el mayor valor de resistencia, que es un orden de magnitud mayor que el que presenta la imprimación control TiO₂ (25%) y dos órdenes de magnitud mayor que el presentado por las imprimaciones HT-V (5 y15%). Al igual que ocurría en el ensayo de condensación de humedad, el porcentaje óptimo del pigmento anticorrosivo es un 10%. El 5% de HT-V no es suficiente para observar un efecto inhibitor de estos sistemas, mientras que en los sistemas que contienen un 15% de HT-V, el propio pigmento anticorrosivo puede provocar la aparición de canales preferentes y/o defectos en el recubrimiento.

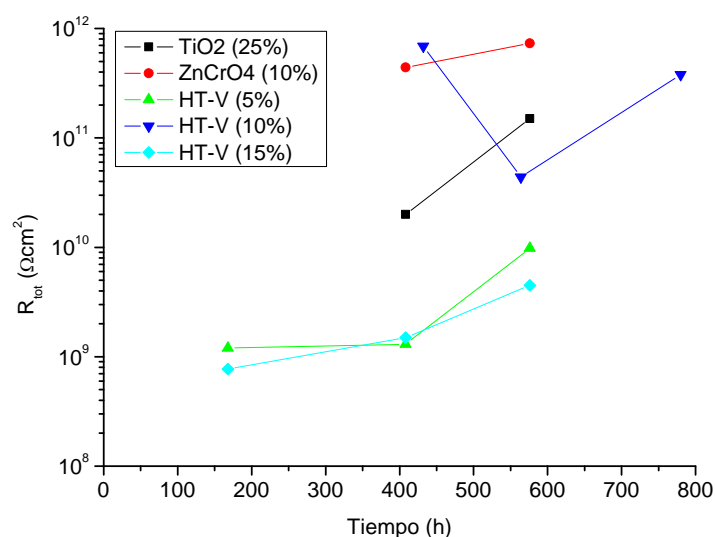


Figura 4.73 – Evolución con el tiempo para el ensayo de niebla salina de R_{tot} para las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%) y HT-V en Na₂SO₄ 0,1M.

En contraposición con los resultados obtenidos en los cálculos de los valores de R_{tot} , durante los ensayos de condensación de humedad es destacable observar que en todas las imprimaciones los valores de R_{tot} en el ensayo de la niebla salina son mucho más altos los obtenidos en el ensayo anterior, diferenciándose entre ambos en más de un orden de magnitud e incluso cuatro en el caso de la imprimación HT-V (10%). La presencia de este pigmento anticorrosivo (en un porcentaje óptimo) conduce a la formación de interfases metal/recubrimiento más estables, lo que se refleja no sólo en

los resultados obtenidos con la técnica de impedancia electroquímica, sino también con las medidas basadas en la observación visual. Todos estos ensayos indican que, durante la exposición a la niebla salina, los sistemas basados en la imprimación HT-V (10%) no sufren los fenómenos de ampollamiento, deslaminación y corrosión que experimentaban durante el ensayo de humedad. La baja permeabilidad a los iones cloruro, conferida por la presencia del pigmento anticorrosivo HT-V (10%) en estos recubrimientos orgánicos, evita el inicio corrosión localizada [12].

Varias son las ideas que pueden extraerse de estos resultados:

- La capacidad de intercambio iónico y de retención de iones cloruros por parte del pigmento anticorrosivo HT-V se pone de manifiesto en los espectros de impedancia electroquímica, que describen diagramas propios de sistemas barrera en los que interviene una única constante de tiempo, asociada a las propiedades del recubrimiento (R_{po} y C_c). Este es el comportamiento deseado, aunque como contrapartida en este tipo de diagramas no se pueda detectar la constante de tiempo asociada al proceso corrosivo y no se pueda calcular el parámetro C_{dl} , que tan útil había sido en la evaluación de sistemas de pintura con altos estadios de degradación.
- Las variaciones del parámetro R_{tot} con el tiempo de exposición a la niebla salina de la imprimación control TiO_2 (25%) son semejantes a las obtenidas con el resto de las imprimaciones. Por ello, es difícil evaluar el efecto inhibidor de los pigmentos anticorrosivos utilizados. Sin embargo, tres imprimaciones $ZnCrO_4$ y HT-V (10%), han dado resultados satisfactorios, atendiendo a los altos valores de resistencia R_{tot} que presentan al final del ensayo de exposición a la niebla salina.
- Las imprimaciones HT-V (5 y 15%) muestran un menor valor de resistencia. Probablemente un 5% de pigmento anticorrosivo no es suficiente para conseguir una eficiencia inhibidora suficiente y porcentajes mayores del 10% provocan la aparición de canales preferentes y/o defectos en el recubrimiento.

El ensayo acelerado *Kesternich* es el último utilizado. En este ensayo los sistemas metal/recubrimiento se exponen en una cámara en la que se crea una atmósfera de 0,2 L de SO_2 , bajo control de humedad y temperatura. Este ensayo simula una atmósfera industrial donde se favorece la formación de ácido sulfúrico. La agresividad

de esta atmosfera provoca la degradación acelerada del recubrimiento orgánico y facilita el inicio y desarrollo del proceso de corrosión del sustrato metálico bajo el recubrimiento.

En la Figura 4.74 se muestra la evolución del grado ampollamiento con el tiempo de exposición a vapores de SO_2 según el ensayo Kesternich, de acuerdo a la norma ASTM D714 [241] y a la tabla de conversión de Keane [242], en el caso de las muestras metal/recubrimiento basadas en las imprimaciones que contienen HT-V y cromatos junto a los resultados de la imprimación de control TiO_2 (25%). En este ambiente, se han obtenido los peores resultados con las muestras que contienen HT-V. Hay que indicar que con la imprimación HT-V (15%) no se han conseguido evaluaciones correctas debido a los problemas de deslaminación que surgen desde los primeros ciclos de ensayo al someter estas muestras al ensayo Kesternich.

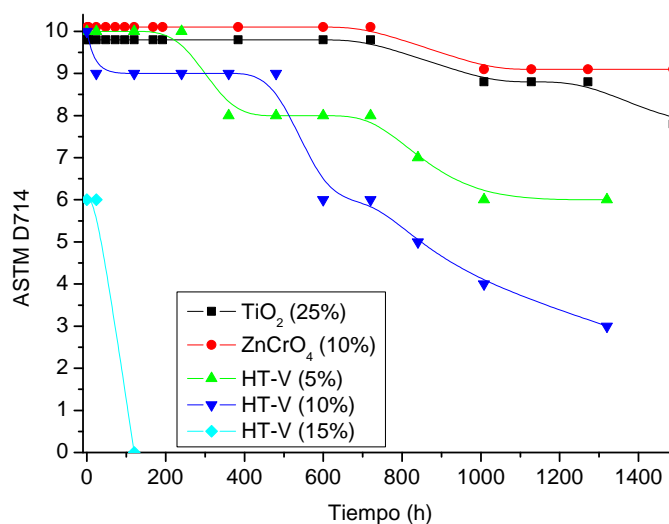


Figura 4.74 – Evolución del ampollamiento con el tiempo de acuerdo a la norma ASTM D714 y a la tabla de conversión de Keane, de las imprimaciones HT-V en el ensayo Kesternich.

En la Figura 4.75 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones ensayadas tras 1008h de exposición en la cámara Kesternich. Según los parámetros de funcionamiento de la cámara, dicho periodo es equivalente a 42 ciclos de exposición en la misma. Los valores obtenidos para el módulo de la impedancia a las más bajas frecuencias indican que las imprimaciones basadas en cromatos son las que en este ambiente ofrecen un mejor comportamiento anticorrosivo. La imprimación basada en HT-V (10%) no presenta mejores resultados que la imprimación control TiO_2 (25%). Los sistemas basados en HT-V (5%) son los que presentan módulos de impedancia más bajos, mientras que no se ha podido evaluar la imprimación HT-V

(15%) debido a los problemas de deslaminación que presenta desde los primeros ciclos de ensayo Kesternich, como se había indicado anteriormente.

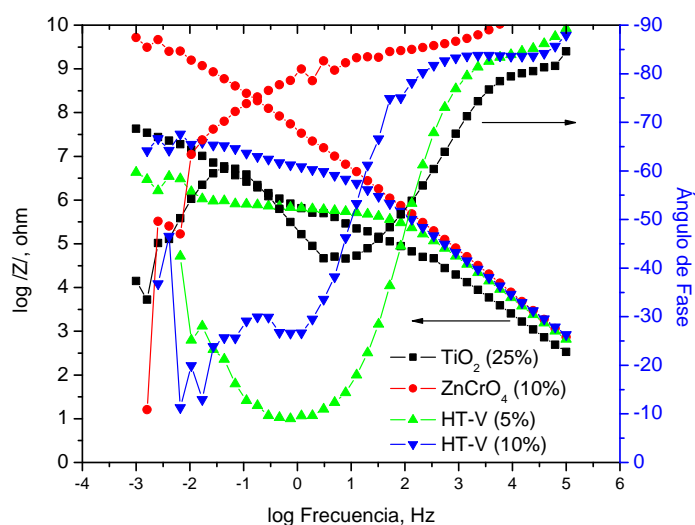


Figura 4.75 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1008h (ciclo 42) de exposición en la cámara Kesternich, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

La Figura 4.76 muestra la evolución de los valores de la resistencia R_{tot} (a) y de la capacidad C_{dl} (b) durante el ensayo Kesternich de los sistemas metal/recubrimiento basados en las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%) y HT-V. A los 28 ciclos de ensayo la imprimación control TiO_2 (25%) muestra un valor de R_{tot} inferior en más de dos órdenes de magnitud al que presentan el resto de las imprimaciones ensayadas. Se puede observar que la R_{tot} disminuye con el tiempo de ensayo para todas las imprimaciones con inhibidor, mientras que este parámetro aumenta para la imprimación control TiO_2 (25%) entre 672h y 1008h. Este comportamiento no se debe a un efecto inhibidor sino a la formación de productos de corrosión protectores. Para este mismo intervalo de tiempo, es interesante destacar el brusco descenso en resistencia experimentado por las imprimaciones HT-V, especialmente la que posee 5% de pigmento anticorrosivo, comparadas con la imprimación ZnCrO_4 (10%). Como se ha indicado en apartados anteriores, el parámetro C_{dl} puede suministrar una valiosa información sobre el estado activo-pasivo de la interfase del sistema metal/recubrimiento. En esta ocasión los valores de C_{dl} pueden servir para indicar si la caída brusca de R_{tot} influye en la evolución de los procesos de corrosión del sustrato metálico. Tras 1008h de ensayo en la cámara Kesternich, la imprimación HT-V (10%) presenta un valor C_{dl} de $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$. El orden de magnitud

de esta capacidad indica que la superficie metálica se encuentra en un estado pasivo. A las 1320h de exposición la cámara Kesternich, los valores de C_{dl} experimentan un brusco aumento ($3,6 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$). Los valores obtenidos en este caso para C_{dl} , son ya típicos de la doble capa electroquímica de un sistema en el que la superficie metálica ha perdido su pasividad. Por otra parte, se observa que las imprimaciones control TiO_2 (25%) y las basadas en HT-V al 5% muestran capacidades C_{dl} cuyos valores permanecen constantes desde las 1008h hasta el final del ensayo, lo que se asocia a que a tiempos de exposición largos se produce una pérdida de la protección ejercida por el pigmento anticorrosivo. Finalmente, la imprimación referencia ZnCrO_4 (10%) presenta una buena protección metálica, la cual deja de ser eficaz tras 1720h de ensayo, de acuerdo con los altos valores encontrados de capacidad para el condensador C_{dl} y a la caída observada en los valores de la resistencia R_{tot} a estos tiempos de ensayo.

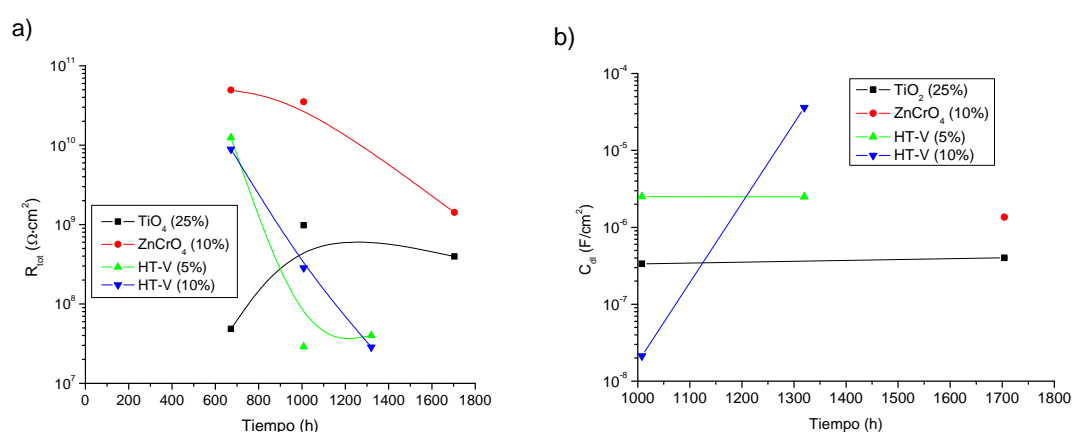


Figura 4.76 – Evolución con el tiempo para el ensayo Kesternich de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%) y HT-V en Na_2SO_4 0,1M.

Las conclusiones que se pueden extraer de este ensayo acelerado son:

- La ausencia de inhibidor en la imprimación de control provoca una variación diferente del parámetro R_{tot} y su valor a los 28 ciclos de ensayo es dos órdenes de magnitud menor que el que presentan el resto de imprimaciones.
- La imprimación HT-V (10%) muestra protección tras 28 ciclos de ensayo, a diferencia de la imprimación HT-V (5%), cuyas propiedades protectoras se pierden desde el inicio del ensayo.
- La imprimación referencia ZnCrO_4 (10%) muestra el mejor comportamiento anticorrosivo en este ensayo, el cual decae tras los 71 ciclos de ensayo.

Después de estudiar el comportamiento de las imprimaciones en los ensayos acelerados, se van a analizar los resultados obtenidos en los *ensayos naturales* de exposición en la atmósfera. Las probetas expuestas han sido retiradas tras uno y tres años de exposición. Las pinturas de imprimación expuestas en la atmósfera de Madrid no han experimentado ningún grado de ampollamiento y únicamente se ha producido una pequeña deslaminación entorno a la incisión de la imprimación HT-V (15%).

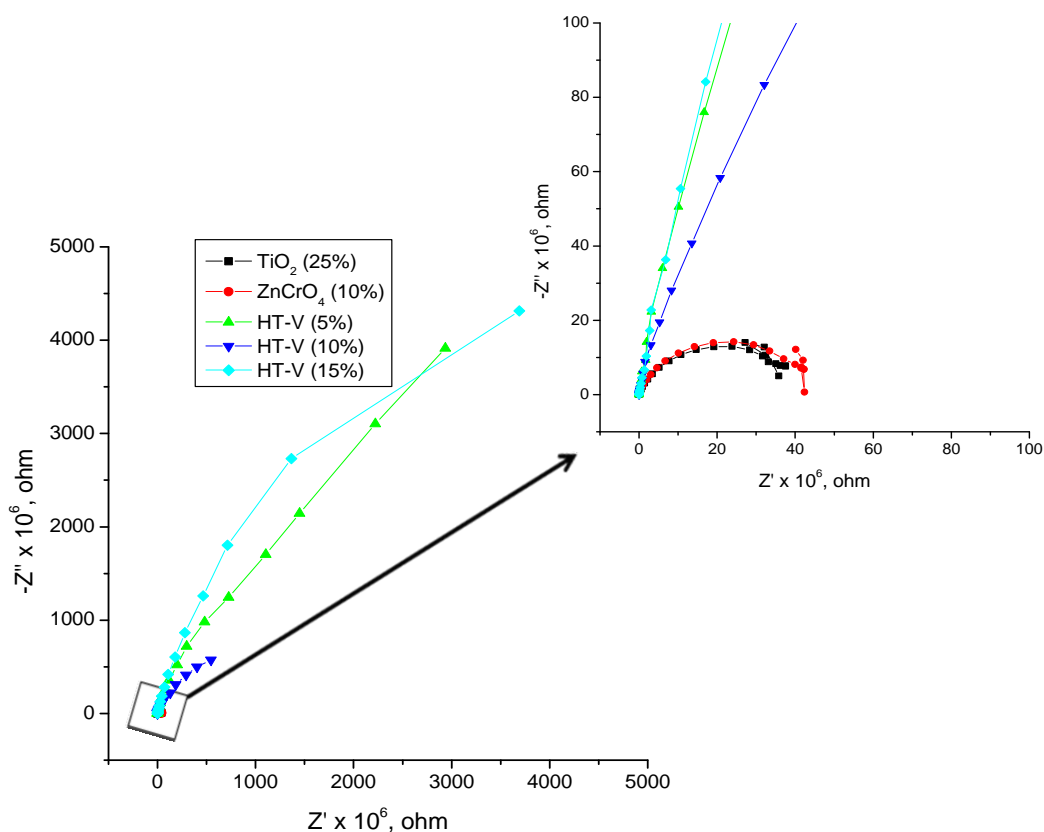


Figura 4.77 – Diagramas de Nyquist obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1 año de exposición en la atmósfera de Madrid, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

Las Figuras 4.77 y 4.78 muestran los diagramas de Nyquist en ambas atmósferas tras un año de exposición. La imprimación control TiO_2 (25%) presenta el semicírculo de menor diámetro en ambas atmósferas, y por lo tanto el menor valor de resistencia. Valores similares han sido obtenidos para la imprimación referencia ZnCrO_4 (10%) en la atmósfera de Madrid y para la imprimación HT-V (5%) en la atmósfera de Avilés. Se puede observar una única constante de tiempo para todas las imprimaciones, aunque una segunda constante de tiempo comienza a aparecer en alguna de ellas. El valor del ángulo de fase a bajas frecuencias (10 mHz) complementa la información que

proporciona el diámetro del semicírculo en los diagramas de Nyquist, obteniendo valores de -12° and -9° (Tabla 4.26), para las imprimaciones control TiO_2 (25%) y referencia ZnCrO_4 (10%) en la atmósfera de Madrid, respectivamente. Estos valores lejanos a -90° indican que su componente es principalmente resistiva, por lo que son más susceptibles a sufrir antes el proceso de corrosión.

En la atmósfera de Avilés, las imprimaciones TiO_2 (25%) y HT-V (5%) son las que presentan los menores valores del ángulo de fase a bajas frecuencias, -17° y -35° respectivamente. La imprimación HT-V (5%) aún muestra cierta componente capacitiva. El resto de imprimaciones las que presentan una mayor componente capacitiva según indica su valor del ángulo de fase próximo a -90° (Tabla 4.26). Los valores de C_c no presentan diferencias significativas entre las diferentes imprimaciones.

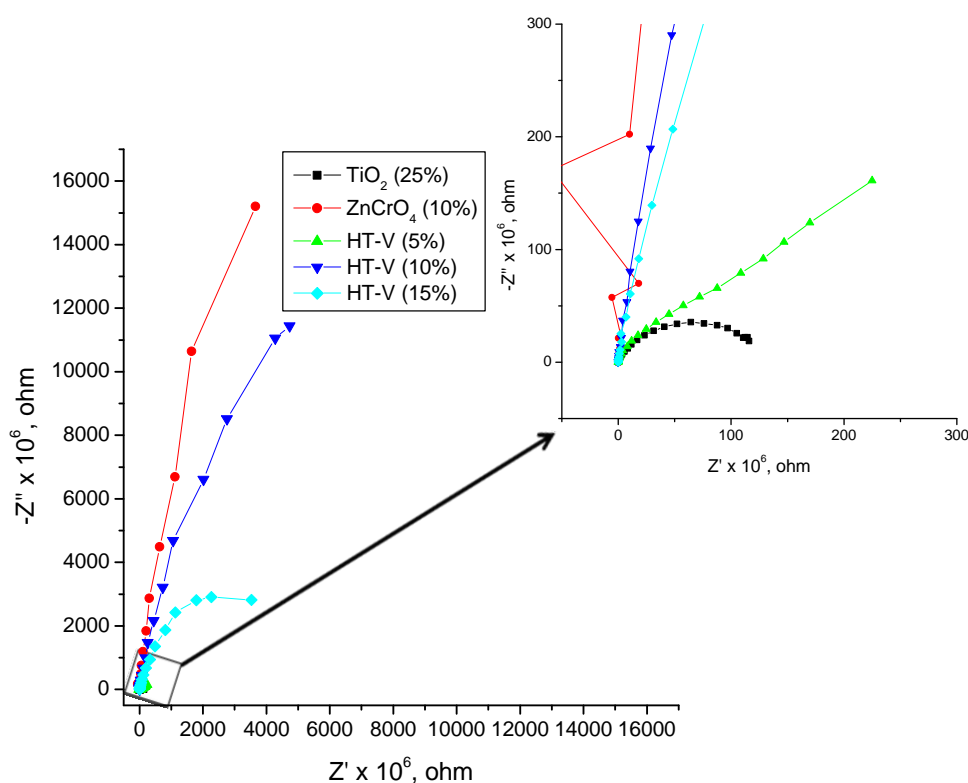


Figura 4.78 – Diagramas de Nyquist obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1 año de exposición en la atmósfera de Avilés, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

Los resultados obtenidos tras tres años de exposición atmosférica muestran un descenso del diámetro del semicírculo (resistencia) y un aumento de la C_c para todas las imprimaciones con pigmento anticorrosivo, característico de un proceso de degradación del sistema metal/recubrimiento, mientras que hay una variación opuesta para la imprimación control TiO_2 (25%), posiblemente debido a la formación de productos de

corrosión. La mayor diferencia encontrada a tres años se encuentra en las imprimaciones HT-V (5 y 15%) para la atmósfera de Avilés, las cuales muestran la aparición de una segunda constante en sus diagramas de impedancia. El valor del parámetro C_{dl} obtenido es de $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ y $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$ respectivamente. Estos valores indican un estado más pasivo de la superficie metálica para el sistema basado en HT-V (5%), por lo que la eficiencia del inhibidor es mayor a pesar de poseer una menor cantidad de pigmento anticorrosivo en su formulación.

Tabla 4.26 - Valores del ángulo de fase a bajas frecuencias (10 mHz) y de C_c obtenidos para las diferentes imprimaciones, después de un año de exposición en las atmósferas de Madrid y Avilés.

	Ángulo de fase (θ) a 10 mHz		$C_c \text{ (F/cm}^2\text{)}$	
	Madrid	Avilés	Madrid	Avilés
TiO₂ (25%)	-12	-17	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-09}$
ZnCrO₄ (10%)	-9	-81	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$
HT-V (5%)	-60	-35	$6,4 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-10}$
HT-V (10%)	-46	-77	$7,9 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$
HT-V (15%)	-70	-70	$9,2 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-10}$

Como conclusión a estos resultados se puede indicar:

- Los resultados no son concluyentes para un año de exposición atmosférica. Sin embargo, los resultados obtenidos tras tres años de exposición proporcionan información más relevante para estas imprimaciones.
- La mayor agresividad de la atmósfera de Avilés proporciona mayor información en cuanto al comportamiento anticorrosivo de las imprimaciones.
- La imprimación HT-V (15%) ejerce una menor protección anticorrosiva que la imprimación HT-V (5%) según se aumenta la agresividad de la atmósfera, mientras que la imprimación HT-V (10%) muestra una única constante de tiempo, que impide calcular su valor de C_{dl} .

4.3.2.3 B) Sílice/Calcio (Si/Ca).

Los primeros resultados que se van a analizar para este pigmento corresponden a los obtenidos en la *cámara de condensación de humedad*. La Figura 4.79 muestra la variación del ampollamiento con el tiempo, donde se observa que todas las

imprimaciones muestran una evolución similar. Esto indica que la presencia de Si/Ca en la formulación de un recubrimiento orgánico no varía significativamente el grado de ampollamiento del sistema sin pigmento anticorrosivo. Una posible causa de este mal comportamiento es mala adherencia que presentan estas imprimaciones. El porcentaje del pigmento Si/Ca que constituye la pintura de imprimación no modifica el comportamiento del recubrimiento frente al ampollamiento (a diferencia del pigmento HT-V).

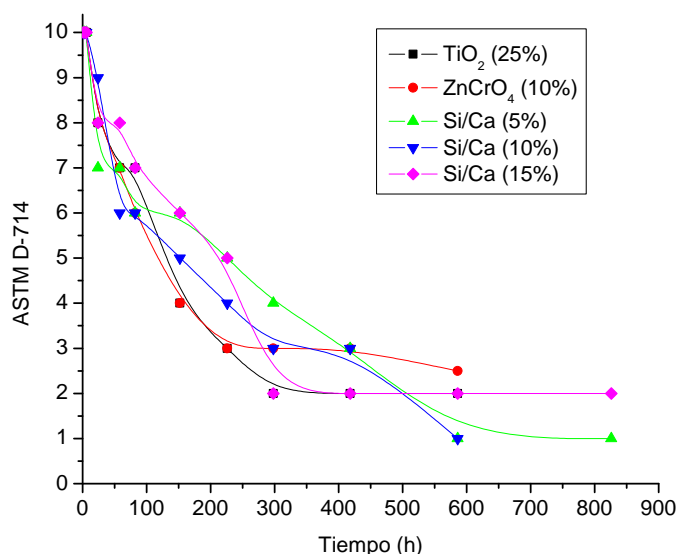


Figura 4.79 – Evolución del ampollamiento con el tiempo de acuerdo a la norma ASTM D714 y a la tabla de conversión de Keane, de las imprimaciones Si/Ca en el ensayo de condensación de humedad.

Las imprimaciones formuladas con el pigmento Si/Ca muestran una cierta deslaminación entorno a la incisión (entre 0,5 - 2,5 mm), volviendo a manifestar la deficiente adherencia, superior al resto de imprimaciones.

La Figura 4.80 muestra la evolución de la R_{tot} y C_{dl} con el tiempo, donde se observa un aumento de resistencia según aumenta el tiempo de ensayo en todos los casos, excepto para las imprimaciones Si/Ca (5%) y (15%), las cuales presentan un descenso de resistencia a diferentes tiempos. La imprimación Si/Ca (15%) es la única que mantiene un descenso constante de este parámetro, mientras que la imprimación Si/Ca (5%) muestra un aumento tras 418h, que se mantiene constante con el tiempo. El diferente comportamiento mostrado por estas dos imprimaciones puede ser debido a que ambas presentan más de una constante de tiempo en sus diagramas de impedancia, lo que permite calcular los valores de C_{dl} (similares entre ellos). El sistema basado en Si/Ca (15%) presenta una segunda constante de tiempo desde las 110h de ensayo y

experimenta un aumento de C_{dl} en torno a un orden de magnitud tras 418h de ensayo (desde $4,6 \cdot 10^{-6}$ hasta $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$), mientras que la imprimación Si/Ca (5%) mantiene unos valores entre 3 y $6 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$, aunque para esta imprimación la segunda constante de tiempo se detecta a partir de 418h de ensayo.

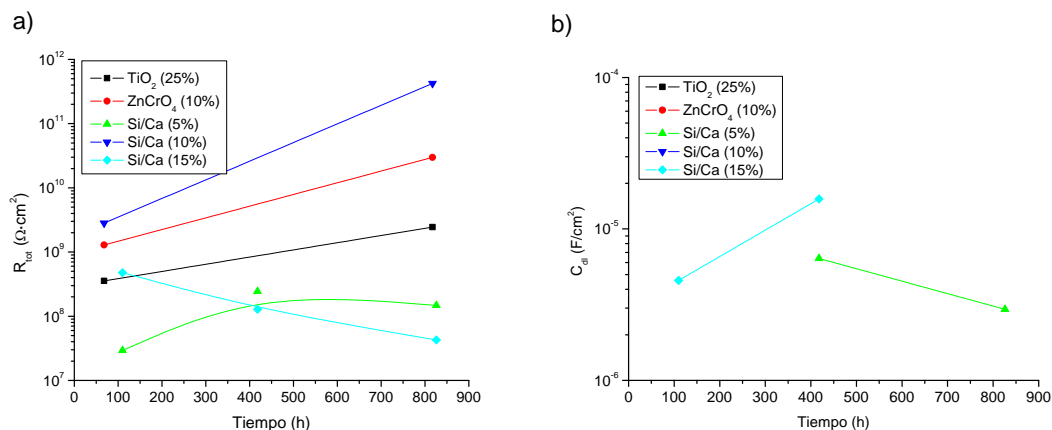


Figura 4.80 – Evolución con el tiempo para el ensayo de condensación de humedad de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO₂ (25%), referencia ZnCrO₄ (10%) y Si/Ca en Na₂SO₄ 0,1M.

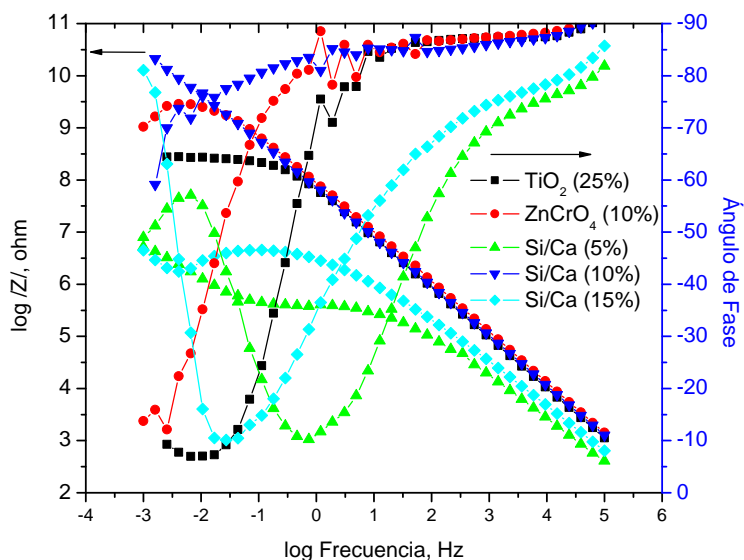


Figura 4.81 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 826h de exposición en la cámara de condensación de humedad, después de inmersión en Na₂SO₄ 0,1M. Área de ensayo: 9,62 cm².

La imposibilidad de obtener el parámetro C_{dl} para el resto de imprimaciones (con una única constante de tiempo), provoca que el parámetro R_{tot} sea la herramienta utilizada para compararlas. La variación del R_{tot} en estas imprimaciones es: Si/Ca (10%) > ZnCrO₄ (10%) > TiO₂ (25%). La representación de los diagramas de Bode tras 826h de exposición en la cámara de condensación de humedad puede aportar más información

sobre estas imprimaciones. Según se observa en la Figura 4.81, el ángulo de fase para la imprimación Si/Ca (10%) alcanza un valor de -60° a bajas frecuencias, lo que indica que posee una mayor componente capacitiva, a diferencia de las otras dos imprimaciones, cuya componente es principalmente resistiva, con un valor del ángulo de fase en torno a los -10° . Esta diferencia podría indicar un mejor comportamiento anticorrosivo de la imprimación Si/Ca (10%) frente a las demás. Además, la frecuencia de ruptura del ángulo de fase ocurre a bajos valores de frecuencia, mientras que para las otras dos imprimaciones sucede entre 0,1 y 1Hz. Al igual que ocurría para las imprimaciones HT-V (10%), la presencia de una única constante de tiempo, a pesar del gran ampollamiento en la imprimación Si/Ca (10%), es debido a la ausencia de perforaciones en las mismas.

La información que se puede obtener tras analizar estos resultados es la siguiente:

- La utilización del pigmento Si/Ca en las imprimaciones, no modifica el grado de ampollamiento experimentado por el sistema metal/recubrimiento.
- La técnica de EIS proporciona valiosa información si se compara con la evaluación visual en sistemas metal/recubrimiento sobre aluminio, permitiendo comparar el comportamiento anticorrosivo de las distintas imprimaciones, a pesar de las limitaciones en sistemas ampollados sin perforaciones.
- El aumento del porcentaje de Si/Ca en la formulación de las imprimaciones, y lo por tanto, de la mayor cantidad de pigmento disponible para ser lixiviado, no parece ejercer un gran beneficio anticorrosivo a tenor de los resultados de la imprimación Si/Ca (15%).
- La protección anticorrosiva de la imprimación Si/Ca (5%) parece ser mayor que para la imprimación Si/Ca (15%) en función del valor de C_{dl} . Este parámetro no se pudo evaluar para la imprimación Si/Ca (10%), ya que presentó una única constante de tiempo.

Los resultados de R_{tot} y C_{dl} con el tiempo de exposición en la *cámara de niebla salina* se pueden observar en la Figura 4.82. Si se compara la magnitud de los valores de R_{tot} entre los diferentes sistemas, la imprimación Si/Ca (15%) muestra dos órdenes de magnitud menos que la imprimación Si/Ca (5%) y tres órdenes menos que el resto de imprimaciones. Estas diferencias tan significativas de varios órdenes de magnitud están asociadas a una diferente protección anticorrosiva. Esto indica nuevamente que un 15%

de pigmento Si/Ca en la imprimación puede provocar que el recubrimiento sea más heterogéneo, y por lo tanto se aumente la presencia de canales preferentes y/o defectos. La R_{tot} de esta imprimación experimenta un ligero aumento hasta las 564h y posteriormente un descenso hasta las 780h. Este ligero aumento inicial está asociado con un descenso del valor C_{dl} , debido a un posible efecto inhibitor o a la formación de productos de corrosión por el gran número de heterogeneidades presentes.

Los valores de R_{tot} obtenidos muestran tendencias opuestas para las imprimaciones control TiO_2 (25%) y referencia $ZnCrO_4$ (10%) (R_{tot} aumenta con el tiempo) comparadas con las imprimaciones Si/Ca (5 y 10%) (R_{tot} disminuye con el tiempo). El descenso experimentado puede indicar una disminución de las propiedades anticorrosivas en ambos casos, como se justifica con el aumento del valor de C_{dl} desde $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ F/cm}^2$ (432h) hasta $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ F/cm}^2$ (564h) para la imprimación Si/Ca (5%). Esta imprimación Si/Ca (5%) presenta valores muy pequeños, más típicos de la formación de una película protectora que de una doble capa electroquímica, los cuales se conservan transcurridos 780h de ensayo.

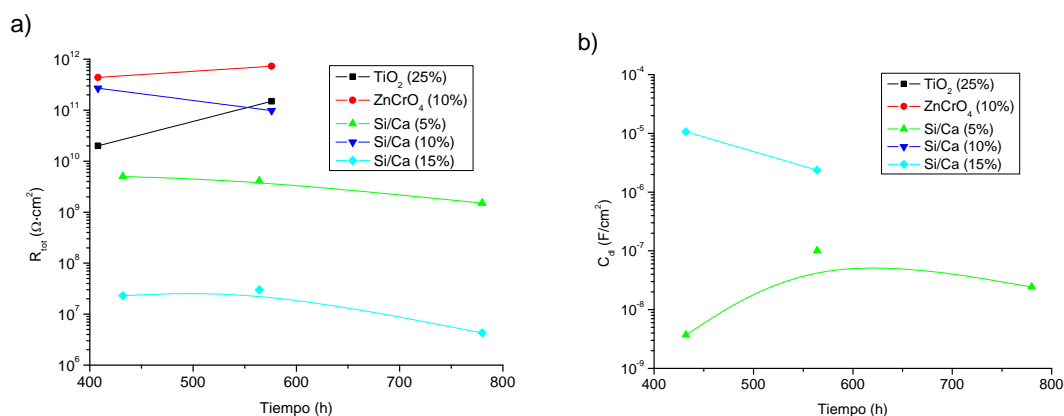


Figura 4.82 – Evolución con el tiempo para el ensayo de niebla salina de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia $ZnCrO_4$ (10%) y Si/Ca en Na_2SO_4 0,1M.

En cuanto al estado pasivo-activo del metal en presencia de la imprimación Si/Ca (10%), no ha sido posible evaluarlo debido a que los diagramas de impedancia obtenidos poseen una única constante de tiempo (al igual que sucedió en el ensayo de condensación de humedad), como muestra la Figura 4.83 para 576h de ensayo. Además, su valor de resistencia es equiparable al obtenido en presencia de cromatos como inhibidor, aunque su ángulo de fase muestra una frecuencia de ruptura alrededor de 10 mHz, la cual no se observa en presencia de cromatos. El comportamiento anticorrosivo

de la imprimación Si/Ca (10%) parece ser superior a las otras dos imprimaciones Si/Ca, las cuales presentan dos constantes de tiempo en sus diagramas de impedancia.

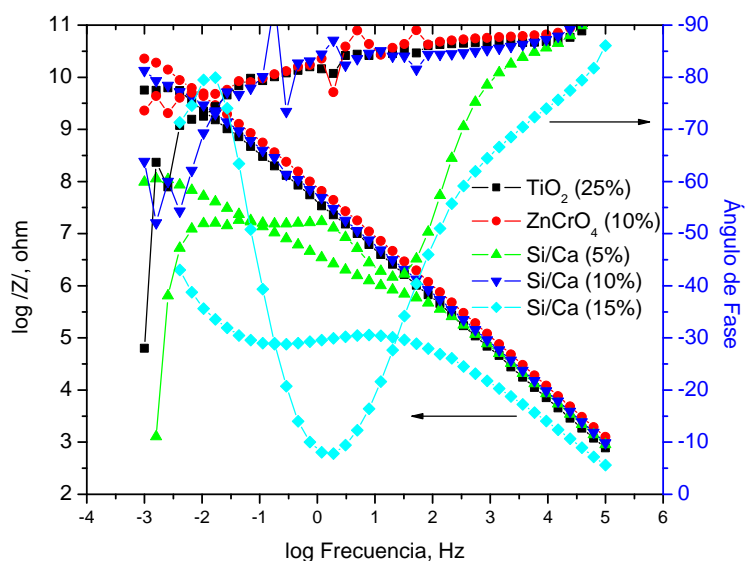


Figura 4.83 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 576h de exposición en la cámara de niebla salina, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

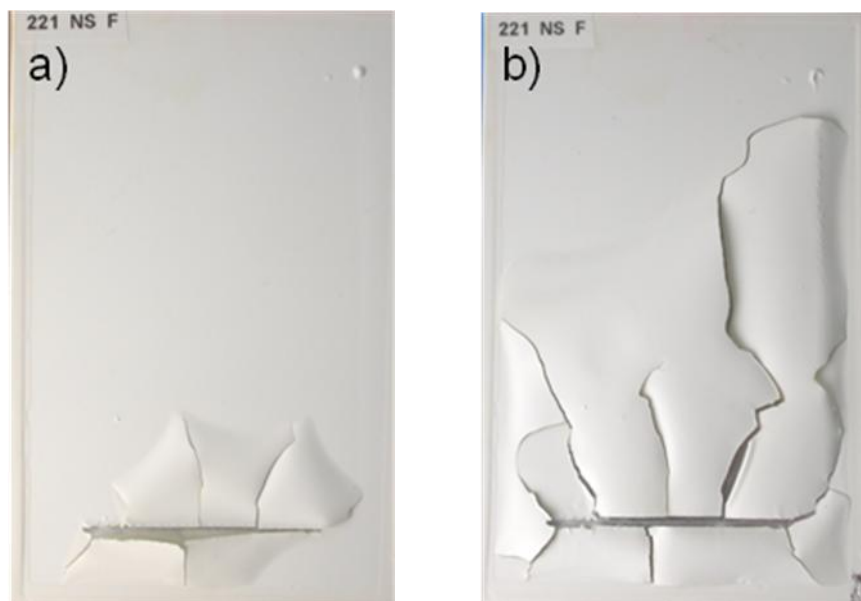


Figura 4.84 – Imágenes de la imprimación Si/Ca (15%) tras: a) 328h, y b) 424h de exposición en la cámara de niebla salina.

Al igual que con las imprimaciones HT-V, los valores de R_{tot} obtenidos entre el ensayo de humedad y niebla salina, difieren en al menos en un orden de magnitud a favor del segundo ensayo. Estas diferencias se pueden justificar por el alto grado de ampollamiento sufrido por el sistema metal/recubrimiento en el ensayo de humedad,

favoreciéndose los fenómenos de corrosión y deslaminación. Esta situación sucede para todas las imprimaciones, a excepción de la imprimación Si/Ca (15%), la cual muestra valores muy similares de resistencia en ambos ensayos, debido a la baja protección anticorrosiva proporcionada por esta imprimación.

La inspección visual de las imprimaciones Si/Ca, muestra un pequeño grado de ampollamiento y alrededor de 1 mm de deslaminación para todas las imprimaciones. Sin embargo, a un tiempo superior a 400h, la imprimación Si/Ca (15%) experimenta un fenómeno de deslaminación-fractura a partir de la incisión, debido a la mala adherencia del metal y a una menor flexibilidad del recubrimiento debido a la mayor cantidad de Si/Ca en su formulación, como muestra la Figura 4.84.

Varias ideas se pueden extraer acorde a estos resultados:

- Los bajos valores de C_{dl} para la imprimación Si/Ca (5%) indican la protección metálica ejercida por esta imprimación, con valores menores a los característicos de la doble capa electroquímica.
- La imprimación Si/Ca (10%) posee valores de resistencia y diagramas de impedancia similares a la imprimación referencia $ZnCrO_4$ (10%).
- El aumento de la cantidad de Si/Ca a 15% empeora el comportamiento anticorrosivo de estas imprimaciones.

La evaluación visual de los sistemas basados en Si/Ca mostró un bajo grado de ampollamiento (en torno a 9) y una pequeña deslaminación de las imprimaciones en el ensayo *Kesternich*, aunque para la imprimación Si/Ca (5%) se produjo una deslaminación en torno a 6 mm. Este fenómeno puede ser debido a un proceso de corrosión filiforme con típica forma de gusano, aunque no termina de distinguirse una cabeza y cola en la Figura 4.85. Pero en lugar de un proceso de corrosión filiforme, la deslaminación producida se debe a los ciclos de humectación y secado característicos de este ensayo.

La Figura 4.86 muestra la variación de los parámetros R_{tot} y C_{dl} con el tiempo de ensayo. La variación del parámetro R_{tot} para las imprimaciones Si/Ca (5%) y $ZnCrO_4$ (10%) indica una ligera variación desde el ciclo 28 (672h) hasta el ciclo 42 (1008h), seguido de un descenso significativo hasta el ciclo 71. Este mismo descenso es observado para la imprimación Si/Ca (10%) desde el ciclo 28, con un valor de resistencia un orden de magnitud mayor a las imprimaciones anteriores. Por su parte, la

imprimación control TiO_2 (25%) y la imprimación Si/Ca (15%) muestran un aumento de R_{tot} , seguido de un ligero descenso hasta el final del ensayo. Si se comparan los valores de C_{dl} para estas dos imprimaciones, la presencia de pigmento anticorrosivo hace que este parámetro sea más pequeño en un orden de magnitud tras 1008h. Sin embargo, para ese mismo tiempo el valor de C_{dl} obtenido para la imprimación Si/Ca (5%) es muy pequeño ($2,1 \cdot 10^{-9} \text{ F/cm}^2$), lo que indicaría el mayor poder protector por parte de esta imprimación. Finalmente, se puede observar que para 1704h todas las imprimaciones con pigmento anticorrosivo presentan valores altos de C_{dl} , típicos de la doble capa electroquímica, posiblemente debido a la pérdida de su eficacia protectora.



Figura 4.85 - Imagen de la incisión de una imprimación Si/Ca (5%), donde se observa el avance la deslaminación a través del defecto en la pintura creado por la incisión.

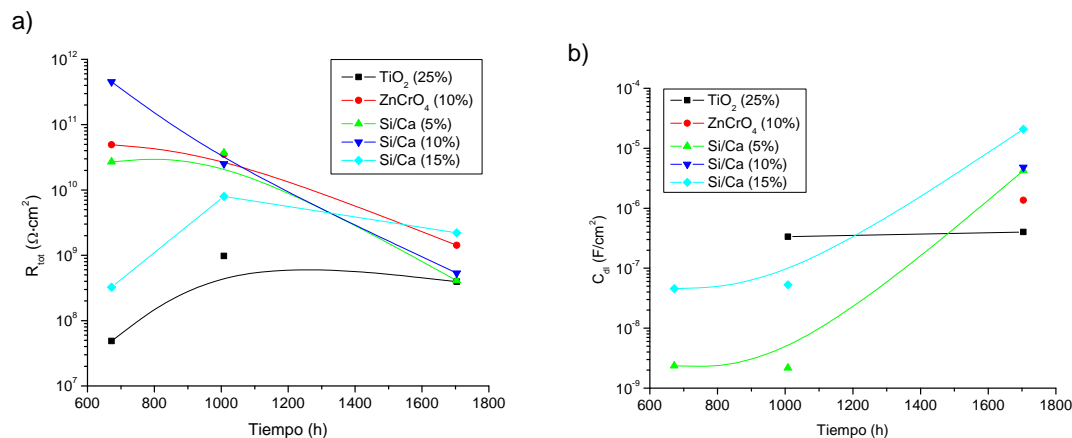


Figura 4.86 – Evolución con el tiempo para el ensayo Kesternich de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%) y Si/Ca en Na_2SO_4 0,1M.

La Figura 4.87 muestra los diagramas de impedancia obtenidos para todas las imprimaciones tras 28 ciclos de ensayo. Las imprimaciones Si/Ca (10%) y de referencia ZnCrO_4 (10%) muestran una única constante de tiempo, y poseen una variación prácticamente idéntica en cuanto al ángulo de fase y el módulo de la impedancia frente a la frecuencia. Las otras tres imprimaciones muestran dos constantes de tiempo debido a que presentan un peor comportamiento anticorrosivo, aunque la imprimación Si/Ca

(5%) muestra diagramas diferentes a las otras dos imprimaciones, ya que la desviación del ángulo de fase se produce a frecuencias más bajas y vuelve hasta -90° , indicando un mejor comportamiento anticorrosivo que las otras dos imprimaciones. Además, si se compara su valor de R_{tot} con el valor de las imprimaciones Si/Ca y $ZnCrO_4$ (10%) a este tiempo, la similitud encontrada podría indicar que el comportamiento anticorrosivo de las tres imprimaciones no difiere mucho.

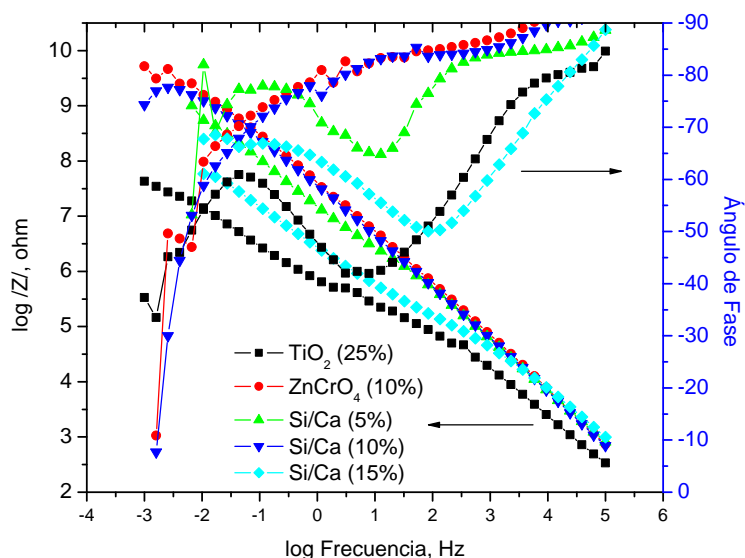


Figura 4.87 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1008h (ciclo 42) de exposición en la cámara Kesternich, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62\text{ cm}^2$.

Las conclusiones que se pueden extraer de este ensayo acelerado son:

- Las diferentes variaciones del valor de R_{tot} con el tiempo de ensayo están relacionadas con un diferente comportamiento anticorrosivo.
- La imprimación Si/Ca (15%) muestra una pobre protección anticorrosiva, superada por el resto de imprimaciones con inhibidor. Además, la variación del parámetro R_{tot} sigue la misma tendencia que el de la imprimación control TiO_2 (25%).
- Las imprimaciones $ZnCrO_4$ (10%) y Si/Ca (5 y 10%) parecen poseer similares propiedades anticorrosivas en una atmósfera agresiva con SO_2 , acorde a los resultados obtenidos en este ensayo.

Finalmente, se van a analizar los resultados obtenidos en los *ensayos naturales* de exposición en la atmósfera. Los datos obtenidos tras uno y tres años de exposición no

difieren significativamente en los dos tipos de atmósfera estudiadas, con respecto al grado de ampollamiento, deslaminación y diagramas de impedancia.

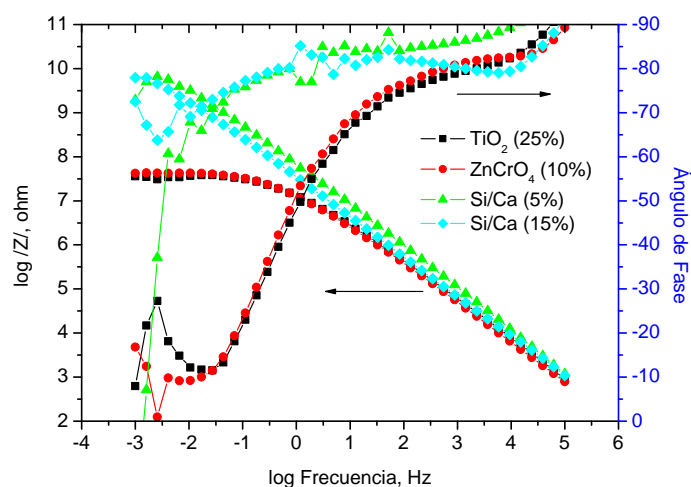


Figura 4.88 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1 año de exposición en atmósfera de Madrid, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

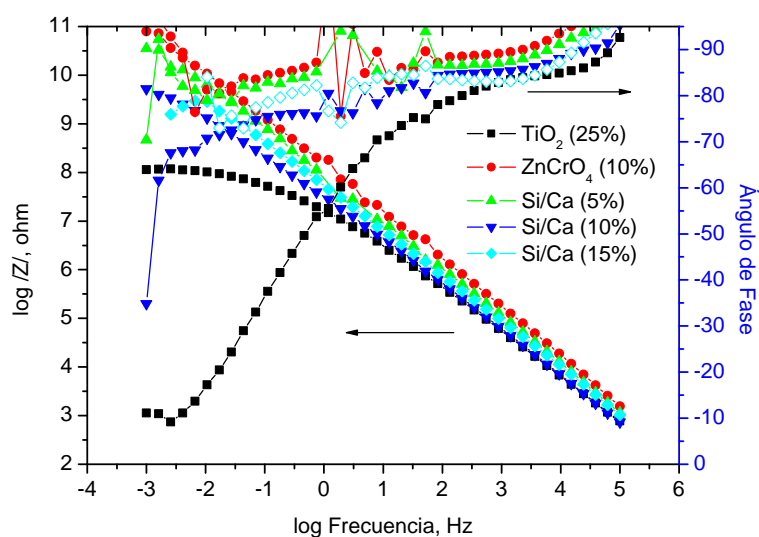


Figura 4.89 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1 año de exposición en atmósfera de Avilés, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

La Figura 4.88 muestra los diagramas de Bode obtenidos tras 1 año de exposición en la atmósfera de Madrid. Como se puede observar todas las imprimaciones poseen una única constante de tiempo y además, los dos sistemas Si/Ca se comportan de forma análoga, no mostrando diferencias significativas entre ellos. Las otras dos imprimaciones muestran una frecuencia de ruptura entre 1-0,1 Hz, alcanzando un valor del ángulo de fase a bajas frecuencias en torno a -10° , a diferencia de las imprimaciones

Si/Ca (que se mantiene en torno a -90°). La imprimación Si/Ca (10%) no se estudió tras un año de exposición debido a la pérdida de muestras debido a una severa deslaminación a partir de la incisión. Este problema de deslaminación también se observó para el ensayo de niebla salina en la imprimación Si/Ca (15%), pero se hace extensible para todas las imprimaciones Si/Ca en los ensayos de exposición natural. En general las tres imprimaciones Si/Ca muestran un buen comportamiento anticorrosivo tras tres años de exposición en esta atmósfera.

La Figura 4.89 muestra los diagramas de impedancia de Bode tras un año de exposición en la atmósfera de Avilés. Como se puede observar nuevamente, no se aprecian diferencias significativas entre las imprimaciones Si/Ca (tampoco se observaron tras tres años de exposición). La imprimación control TiO_2 (25%) es la que presenta un peor comportamiento anticorrosivo, debido a la ausencia de inhibidor en su formulación.

Como conclusión a estos resultados se puede indicar que:

- Los resultados tras tres años de exposición en la atmósfera (Madrid y Avilés) indican un buen comportamiento en todas las imprimaciones formuladas con el pigmento anticorrosivo Si/Ca, siendo necesario mayor tiempo de exposición para poder detectar diferencias significativas.
- La presencia de una única constante de tiempo en los diagramas de impedancia dificulta el poder discriminar entre el comportamiento anticorrosivo de las diferentes imprimaciones, la cuales presentan mejor comportamiento que las imprimaciones control TiO_2 (25%).

4.3.2.3 C) Bentonita cálcica (Bentonita/Ca).

Las imprimaciones bentonita/Ca analizadas en este trabajo muestran diferente comportamiento con respecto al grado de ampollamiento en la *cámara de condensación de humedad* con el tiempo de ensayo, como indica la Figura 4.90. Las imprimaciones bentonita/Ca (5 y 10%) muestran una evolución similar, al sufrir un cierto grado de ampollamiento inicial (transcurridas 150h aproximadamente) y que posteriormente alcanza un valor constante con el tiempo. Por su parte, la imprimación bentonita/Ca (15%) muestra un grado de ampollamiento de 8 al poco tiempo de iniciarse el ensayo, y posteriormente experimenta un aumento progresivo hasta alcanzar un valor próximo a 0 al final del mismo, típico de un sistema completamente ampollado. La presencia de una

cantidad superior al 10% de bentonita/Ca en la formulación de un recubrimiento orgánico, provoca un excesivo grado de ampollamiento, mientras que por debajo de esta cantidad, este fenómeno se ve disminuido. Un motivo por el cual el ampollamiento sufrido por las imprimaciones bentonita/Ca (5 y 10%) es inferior al resto, es la mejor adherencia que caracteriza a estas dos imprimaciones (Figura 4.43). Esto provoca que se dificulte la deslaminación del sistema metal/recubrimiento, ya que es necesaria una mayor tensión para romper los enlaces físicos entre recubrimiento y superficie metálica.

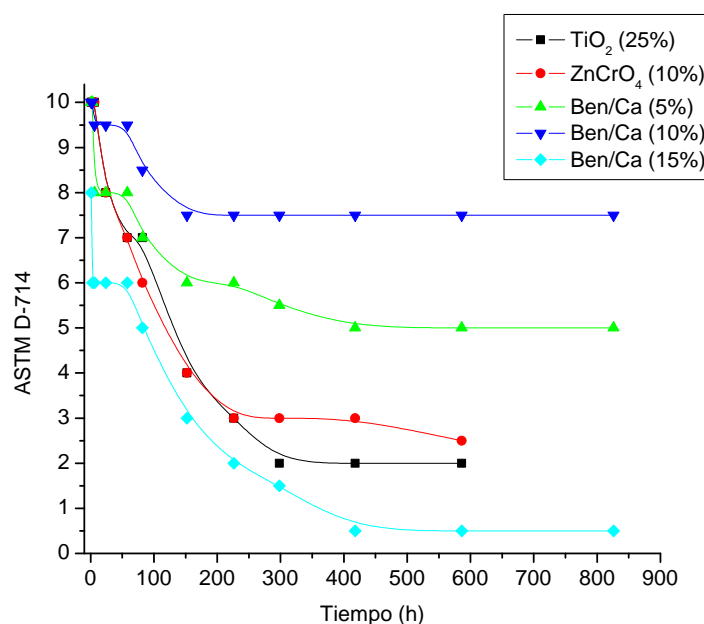


Figura 4.90 – Evolución del ampollamiento con el tiempo de acuerdo a la norma ASTM D714 y a la tabla de conversión de Keane, de las imprimaciones bentonita/Ca en el ensayo de condensación de humedad.

La Figura 4.91 muestra la evolución de la R_{tot} y C_{dl} con el tiempo, donde se observa un aumento de resistencia según aumenta el tiempo de ensayo para todas las imprimaciones. La imprimación bentonita/Ca (15%) presenta un aumento de resistencia de 110h a 418h, seguido posteriormente de un descenso a las 826h. Con la presencia de bentonita/Ca como pigmento anticorrosivo, la imprimación con menor ampollamiento (bentonita/Ca (10%)), es la que muestra un mayor valor de resistencia de las tres (a diferencia de lo ocurrido para la imprimación HT-V (10%)), aunque los valores de resistencia están encuadrados dentro del mismo orden de magnitud para todas ellas, siendo inferiores a los obtenidos por las imprimaciones control TiO₂ (25%) y referencia ZnCrO₄ (10%).

Los cambios de R_{tot} experimentados por la imprimación bentonita/Ca (15%) no se ven reflejados en el parámetro C_{dl} , ya que este mantiene un valor constante durante todo el ensayo, mientras que las otras dos imprimaciones bentonita/Ca muestran diferente comportamiento, con ligeras variaciones de R_{tot} y grandes variaciones de C_{dl} . Los valores de capacidad indican que la imprimación con un 10% posee un carácter algo más protector que las otras dos, aunque las diferencias entre imprimaciones con el pigmento bentonita/Ca son menores que las encontradas en imprimaciones con los otros dos pigmentos (HT-V y Si/Ca).

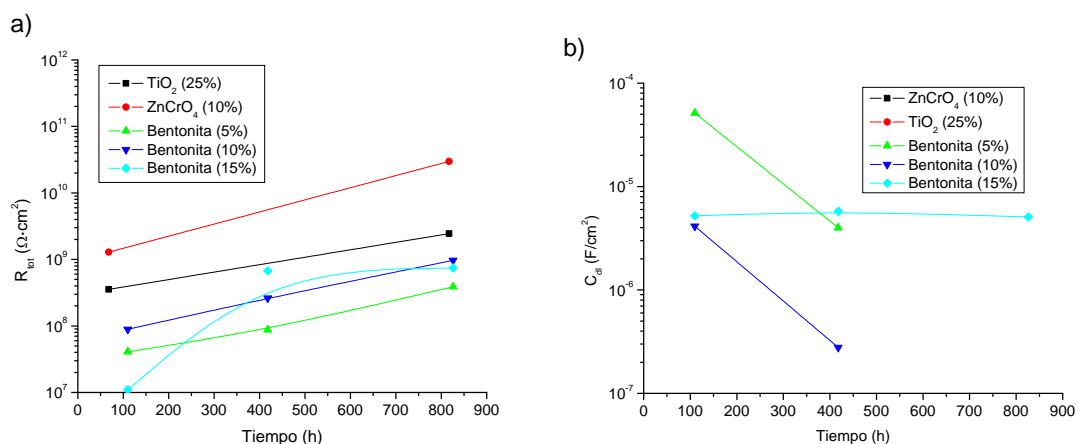


Figura 4.91 – Evolución con el tiempo para el ensayo de condensación de humedad de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia $ZnCrO_4$ (10%) y bentonita/Ca en Na_2SO_4 0,1M.

La información que se puede obtener tras analizar estos resultados es:

- Una mejor adherencia del recubrimiento al sustrato metálico disminuye el grado de ampollamiento de las imprimaciones. Por su parte, el aumento del % peso en la formulación de la pintura con este pigmento, aumenta el grado de ampollamiento de la imprimación.
- Aunque la imprimación bentonita/Ca (10%) es la que muestra un menor grado de ampollamiento y un menor valor de C_{dl} , no se observan diferencias importantes con el resto de imprimaciones bentonita/Ca.
- La presencia de dos constantes de tiempo en los diagramas de impedancia cuando el pigmento bentonita/Ca está en la pintura de imprimación, indica la perforación de las ampollas o la presencia de canales preferentes y/o defectos, además de una baja eficacia inhibidora de este pigmento.

Los resultados de R_{tot} y C_{dl} con el tiempo de exposición en la *cámara de niebla salina* se pueden observar en la Figura 4.92. Si se compara la magnitud de los valores de R_{tot} entre los diferentes sistemas, las imprimaciones bentonita/Ca muestran valores en torno a dos órdenes de magnitud menos que la imprimación control TiO_2 (25%) y tres órdenes menos que la imprimación referencia ZnCrO_4 (10%). Estas diferencias tan significativas de varios órdenes de magnitud pueden estar asociadas a una diferente protección anticorrosiva. Además, las tres imprimaciones bentonita/Ca presentan dos constantes de tiempo al poco tiempo de exposición bajo la niebla salina.

Si se comparan los valores de resistencia con los obtenidos en el ensayo de condensación de humedad, todos ellos son del mismo orden de magnitud para las tres imprimaciones con pigmento bentonita/Ca. La principal diferencia entre los resultados de ambas cámaras es una mayor activación del metal expuesto y una menor protección del recubrimiento bajo la niebla salina. Esto se justifica con el incremento que experimenta el parámetro C_{dl} con el tiempo, el cual fue calculado gracias a la presencia de dos constantes de tiempo en las tres imprimaciones formuladas con bentonita/Ca. Al final del ensayo la imprimación bentonita/Ca (5%) posee el menor valor de C_{dl} y el mayor valor de R_{tot} de las tres imprimaciones bentonita/Ca, aunque las diferencias no son significativas con las otras dos.

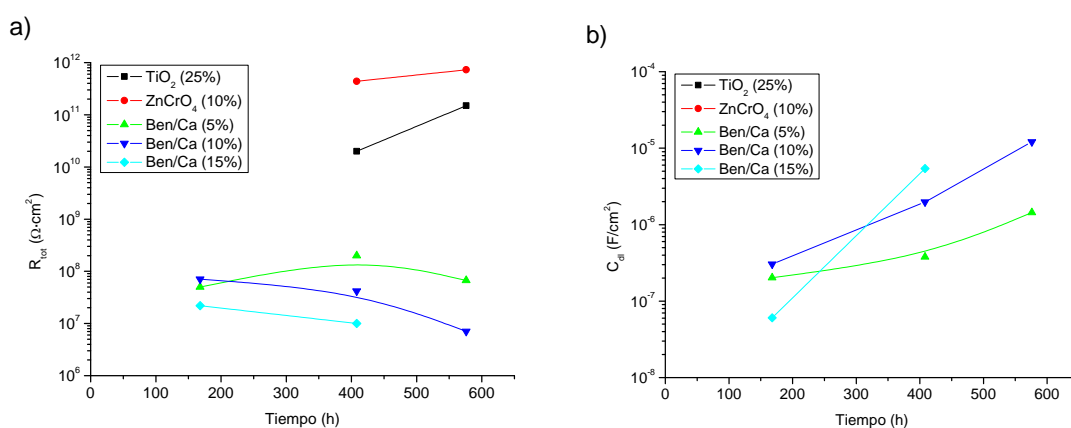


Figura 4.92 – Evolución con el tiempo para el ensayo de niebla salina de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia ZnCrO_4 (10%) y bentonita/Ca en Na_2SO_4 0,1M.

En cuanto a la inspección visual de las imprimaciones, es importante destacar el mal comportamiento de la imprimación bentonita/Ca (15%), la cual presenta 2 mm de deslaminación y un grado 8 de ampollamiento hasta las 408h de ensayo, y experimenta un fallo catastrófico a partir de las 456h de ensayo, sufriendo fenómenos de ampollamiento y deslaminación, de un grado 4 y de unos 60 mm, respectivamente. Este

fenómeno de deslaminación-fractura a partir de la incisión, es debido a la baja adherencia y a una mayor rigidez del recubrimiento por el alto contenido de pigmento en su formulación. Este fenómeno de deslaminación se ve agravado tras 672h, y está acompañado por un alto grado de ampollamiento, indicado con marcas azules en la Figura 4.93 c).

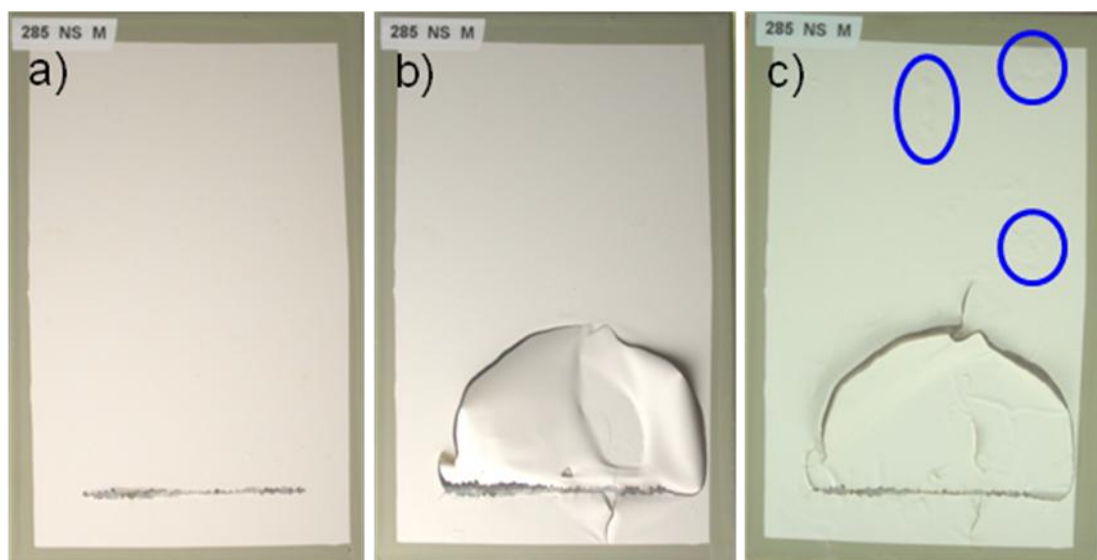


Figura 4.93 – Imágenes de la imprimación bentonita/Ca (15%) tras: a) 408h, b) 456h, y c) 672h de exposición en la cámara de niebla salina.

De acuerdo a estos resultados se puede decir que:

- La presencia de dos constantes de tiempo durante todo el ensayo para las imprimaciones bentonita/Ca, indica un peor comportamiento anticorrosivo a pesar de su mejor adherencia frente a las otras imprimaciones.
- La imprimación bentonita/Ca (5%) muestra un mejor comportamiento anticorrosivo que las otras dos imprimaciones, pero las diferencias entre ellas no son significativas.
- Las imprimaciones bentonita/Ca no parecen ejercer buena protección anticorrosiva en un ambiente con cloruros como agente agresivo.

La Figura 4.94 muestra el grado de ampollamiento y deslaminación que experimentan las imprimaciones con el tiempo bajo el ensayo Kesternich. La imprimación bentonita/Ca (5%) es la primera que muestra cierto grado de ampollamiento alrededor de 400h y posteriormente alcanza un valor estable (7) tras 650h de ensayo. A partir de ese tiempo, la imprimación sufre una fuerte deslaminación

entorno a la incisión, con un avance en forma de fractura. El comportamiento mostrado por las imprimaciones bentonita/Ca (10 y 15%) es diferente, ya que ambas muestran cierto grado de ampollamiento a partir de 650h, el cual sigue aumentando según avanza el tiempo de ensayo. Ambas imprimaciones experimentan una deslaminación progresiva entorno a la incisión, alcanzando valores de unos 25mm al final del ensayo. En general, las imprimaciones bentonita/Ca presentan un peor comportamiento que las otras imprimaciones, más acentuado cuando hay un 10% o más de este pigmento formando parte de la pintura de imprimación.

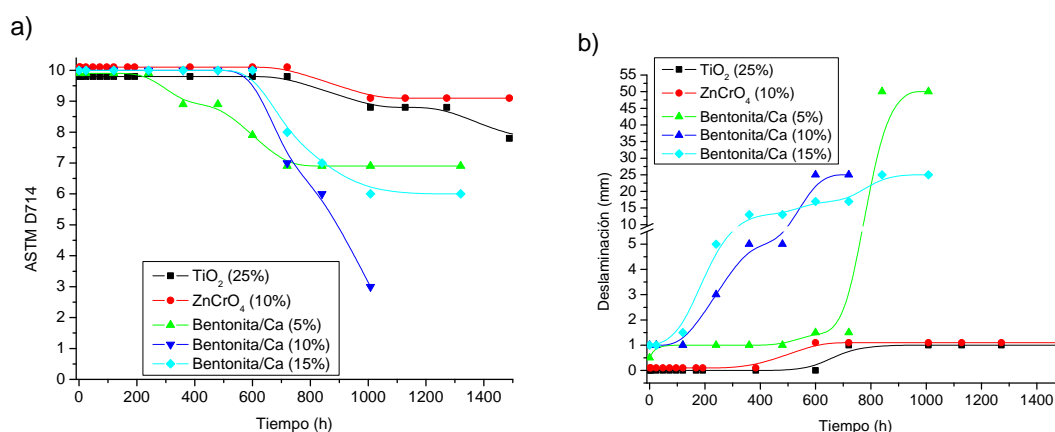


Figura 4.94 – Evolución de: a) ampollamiento con el tiempo de acuerdo a la norma ASTM D714 y a la tabla de conversión de Keane, y b) deslaminación entorno a la incisión, de las imprimaciones bentonita/Ca en el ensayo de Kesternich.

La Figura 4.95 muestra la variación de los parámetros R_{tot} y C_{dl} con el tiempo obtenidas mediante EIS tras diferentes ciclos de ensayo (28, 42, 55 y 71 ciclos). La variación del parámetro R_{tot} para las imprimaciones bentonita/Ca muestra un descenso desde 672h hasta 1008h, llegando a alcanzar valores muy similares para las tres imprimaciones a ese tiempo. Si se comparan los valores de C_{dl} , las imprimaciones bentonita/Ca (5 y 10%) tienen valores similares (dentro del mismo orden de magnitud que la imprimación control TiO_2 (25%)), mientras que la imprimación bentonita/Ca (15%) posee un valor de C_{dl} un orden de magnitud más pequeño, mostrando una superficie metálica menos activa. Aunque esta imprimación muestre un mejor comportamiento que las otras dos imprimaciones bentonita/Ca, todas ellas se comportan de forma muy diferente a la imprimación referencia ZnCrO_4 (10%), ya que poseen dos constantes de tiempo desde el ciclo 28 (672h), y además su valor de R_{tot} para el ciclo 42 (1008h) es 4 órdenes de magnitud más pequeño para todas ellas. Estas diferencias muestran que la presencia de bentonita/Ca como pigmento anticorrosivo no presenta

ninguna mejora frente a la presencia de cromatos, e incluso sus valores de C_{dl} son equiparables a la imprimación control TiO_2 (25%) en casi todos los casos, indicando una escasa protección anticorrosiva. El alto grado de deterioro que mostraron las imprimaciones bentonita/Ca (5 y 10%) provocó que el ensayo se finalizara tras 1008h para ambos sistemas de pintura.

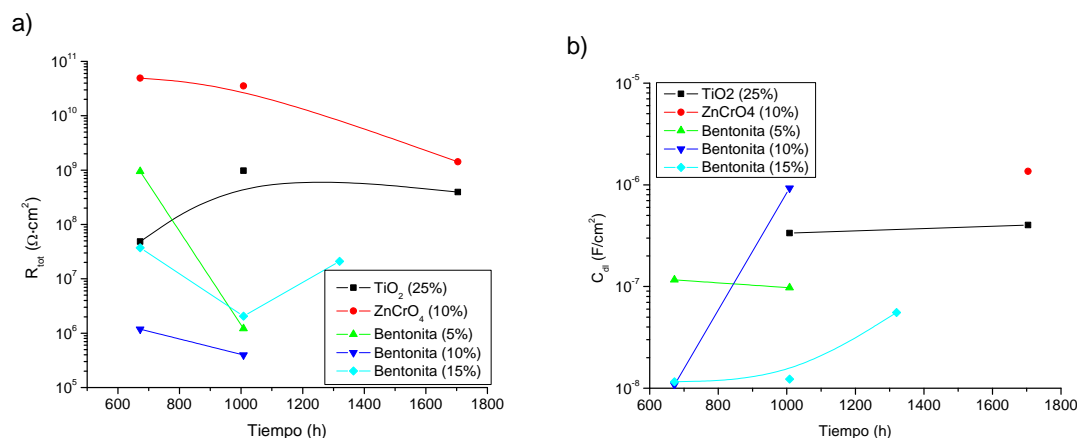


Figura 4.95 – Evolución con el tiempo para el ensayo de Kesternich de: a) R_{tot} , y b) C_{dl} , para las imprimaciones control TiO_2 (25%), referencia $ZnCrO_4$ (10%) y bentonita/Ca en Na_2SO_4 0,1M.

Las conclusiones que se pueden extraer de este ensayo acelerado son:

- La imprimación bentonita/Ca (15%) presenta un valor más bajo de C_{dl} comparada con las otras dos imprimaciones bentonita/Ca, aunque no hay diferencias significativas en cuanto a su R_{tot} , ampollamiento y deslaminación.
- La imprimación referencia $ZnCrO_4$ (10%) posee menor grado de ampollamiento, menor deslaminación, mayor valor de R_{tot} . Además, su diagrama de Bode muestra una única constante de tiempo tras 1008h de ensayo, a diferencia de las imprimaciones bentonita/Ca que muestran más de una.
- La formulación de imprimaciones con el pigmento bentonita/Ca no mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento en un medio agresivo con SO_2 .

Finalmente, se van a analizar los resultados obtenidos en los *ensayos naturales* de exposición en la atmósfera. Durante uno y tres años de exposición varias de las pinturas de imprimación ensayadas sufrieron un proceso de deslaminación a partir de la incisión, que provocó la pérdida total del recubrimiento (este fenómeno ha ocurrido en ambas atmósferas). Pocas diferencias se han encontrado entre ambos periodos de tiempo, ya que a partir de un año de exposición las imprimaciones bentonita/Ca ya han

sufrido cierto proceso de degradación, manifestado en los diagramas de impedancia de las tres imprimaciones bentonita/Ca en la Figura 4.96. Esta figura muestra los diagramas de Bode para las imprimaciones bentonita/Ca, ZnCrO_4 (10%) y TiO_2 (25%), donde se observa que las tres imprimaciones bentonita/Ca presentan dos constantes de tiempo frente a una única constante para las otras dos imprimaciones. Esto permite conocer mediante el ajuste de los diagramas de impedancia los valores de resistencia y capacidad. Según se puede observar en la Tabla 4.27, las imprimaciones se pueden clasificar según la mayor R_{tot} y la menor C_{dl} : bentonita/Ca (15%) > bentonita/Ca (10%) > bentonita/Ca (5%).

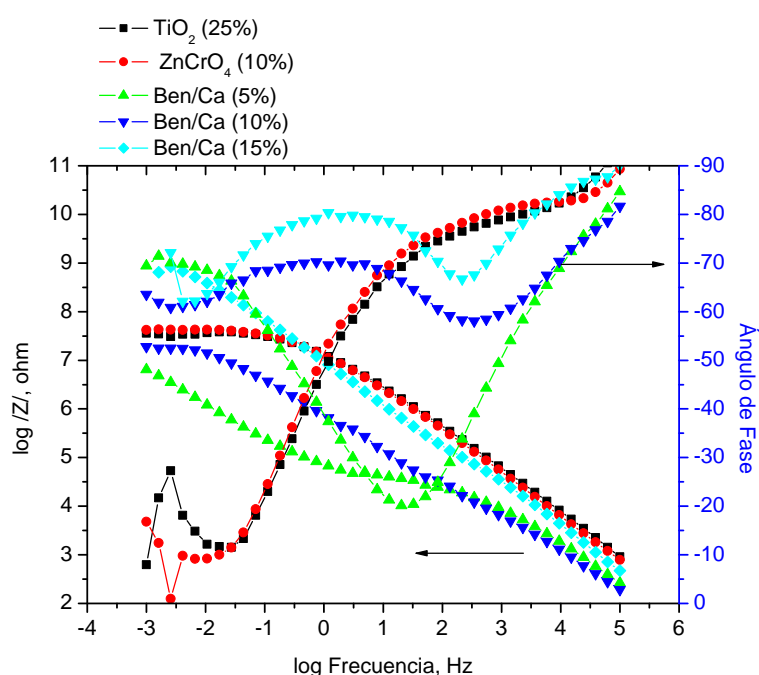


Figura 4.96– Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1 año de exposición en atmósfera de Madrid, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

La Figura 4.97 muestra los diagramas de impedancia de las diferentes imprimaciones en la atmósfera de Avilés. Las tres imprimaciones bentonita/Ca muestran más de una constante de tiempo (aunque para la imprimación bentonita/Ca (5%) no se pudo calcular el valor de C_{dl}), obteniendo valores de C_{dl} mayores que los mostrados por las mismas imprimaciones en la atmósfera de Madrid, debido principalmente a la mayor agresividad de esta atmósfera. La mayor agresividad provoca una baja resistencia de la imprimación bentonita/Ca (15%) (Tabla 4.27), y la presencia de tres constantes de tiempo en su diagrama de impedancia por la alta degradación del sistema metal/recubrimiento. Además muestra como el valor del ángulo de fase a 100

kHz se encuentra descendiendo, lo que indica que sería necesario medir a frecuencias aún más altas para poder observar el ángulo de fase del recubrimiento (próximo a -90°) y la frecuencia de ruptura. Las imprimaciones bentonita/Ca (5 y 10%) mantienen valores similares de resistencia, los cuales son similares a la obtenida para la imprimación control TiO_2 (25%). La imprimación referencia ZnCrO_4 (10%) es la que presenta el mayor valor de resistencia a pesar de la mayor agresividad de la atmósfera.

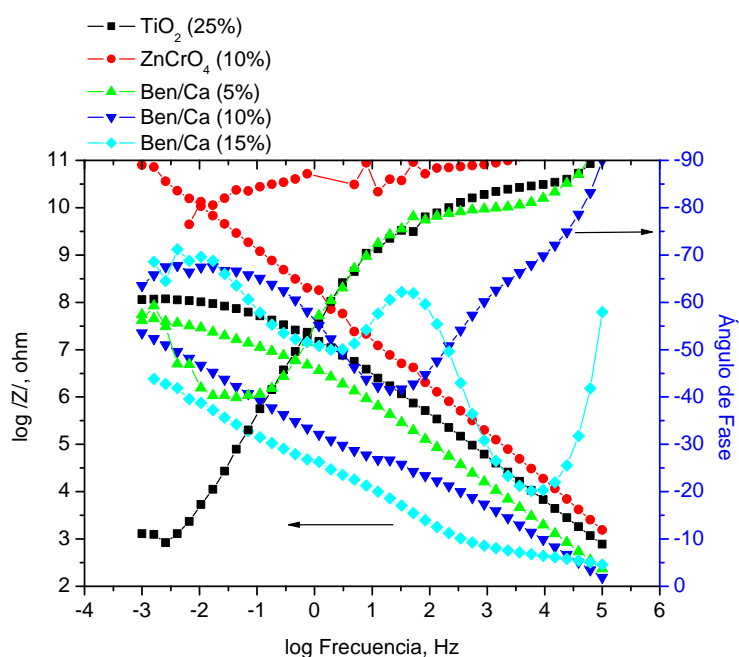


Figura 4.97 – Diagramas de Bode obtenidos para cada una de las imprimaciones tras 1 año de exposición en atmósfera de Avilés, después de inmersión en Na_2SO_4 0,1M. Área de ensayo: $9,62 \text{ cm}^2$.

Tabla 4.27 - Valores de R_{tot} y de C_{dl} obtenidos para las diferentes imprimaciones, después de un año de exposición en las atmósferas de Madrid y Avilés.

	$R_{\text{tot}} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$		$C_{\text{dl}} (\text{F}/\text{cm}^2)$	
	Madrid	Avilés	Madrid	Avilés
TiO_2 (25%)	$2,7 \cdot 10^{+8}$	$8,0 \cdot 10^{+8}$	-	-
ZnCrO_4 (10%)	$3,4 \cdot 10^{+8}$	$6,1 \cdot 10^{+11}$	-	-
Bentonita/Ca (5%)	$7,2 \cdot 10^{+8}$	$1,2 \cdot 10^{+8}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	-
Bentonita/Ca (10%)	$1,7 \cdot 10^{+9}$	$2,8 \cdot 10^{+9}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
Bentonita/Ca (15%)	$1,8 \cdot 10^{+10}$	$6,9 \cdot 10^{+5}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$

Como conclusión a estos resultados se puede indicar:

- Las imprimaciones bentonita/Ca muestran una importante degradación tras un año de exposición, excepto la imprimación bentonita/Ca (15%) en la atmósfera de Madrid.
- La imprimación bentonita/Ca (15%) presenta el peor comportamiento en la atmósfera de Avilés, debido a la mayor agresividad de la misma.
- En general, las imprimaciones bentonita/Ca muestran un mal comportamiento en los ensayos de exposición natural, siendo peor conforme se aumenta la agresividad de la atmósfera.

5.- DISCUSIÓN

La utilización de pinturas como recubrimientos orgánicos protectores para metales expuestos a ambientes corrosivos (atmósfera, agua de mar, etc.) es uno de los métodos de protección más ampliamente utilizados. Los procesos de corrosión se producen cuando entre el ánodo (lugar donde se produce la reacción de oxidación) y el cátodo (lugar donde se produce la reacción de reducción), hay una conducción iónica (mediante un electrolito) y eléctrica. La reacción de oxidación suele ser la que sufre el metal, mientras que la reacción de reducción la experimentan los protones u oxígeno y agua presente. Estas variables junto a la presencia de iones agresivos en el medio, deben ser tenidas en cuenta para estudiar el fenómeno de corrosión.

Una misión de las películas de pintura es actuar como barreras frente a estos agentes y conseguir una mínima permeación y transmisión de los mismos a su través. Pero además de esta función clásica de barrera al paso de agua, oxígeno e iones, se ha incrementado la eficiencia de los recubrimientos orgánicos mediante la incorporación de inhibidores de la corrosión, tanto en imprimaciones de pintura, como en tratamientos de conversión. Esta protección activa del sistema metal/recubrimiento por medio de inhibidores, así como la protección por efecto barrera al aumentar la impermeabilidad, se ven afectadas por la presencia de iones agresivos (Cl^- , H^+ , etc. procedentes del medio) que aumentan la conductividad iónica del electrolito, favoreciendo la movilidad de iones entre zonas anódicas y catódicas, atacando a la superficie metálica y acelerando la degradación del recubrimiento.

La importancia de los pigmentos de intercambio iónico se encuentra en el doble mecanismo de actuación que se les atribuye: en primer lugar son capaces de captar un ión agresivo del medio (mediante un proceso de intercambio iónico), evitando que éste alcance la interfase metal/recubrimiento y participe en el proceso de corrosión del sustrato metálico. En segundo lugar son capaces de formar una capa protectora o ayudar a la pasivación de la superficie metálica, gracias a la acción de los iones liberados tras el proceso de intercambio. Este mecanismo dual de actuación aumenta considerablemente la polivalencia de los recubrimientos protectores, y será el principal objetivo a discutir en este trabajo (proceso de inhibición).

A continuación se discuten los resultados obtenidos referentes al comportamiento anticorrosivo de los pigmentos de intercambio aniónico y catiónico considerados en el presente estudio.

5.1 HIDROTALCITA-VANADATO (HT-V).

5.1.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO.

En este apartado no sólo se pretende analizar la capacidad de intercambio obtenida para el correspondiente pigmento, sino también si ésta es o no suficiente y efectiva desde el punto de vista anticorrosivo. La caracterización de este pigmento producido mediante diferentes síntesis muestra la obtención de un compuesto con estructura HT, aunque con la aparición de compuestos (ZnO y V_2O_5) como subproductos de la reacción. La presencia de estos compuestos puede provocar una liberación de iones zinc y vanadato por un efecto de disolución, mientras que los compuestos laminares HT pueden liberar estos iones por la capacidad de intercambio iónica intrínseca debido a su estructura, y una capacidad de intercambio debido a la carga superficial.

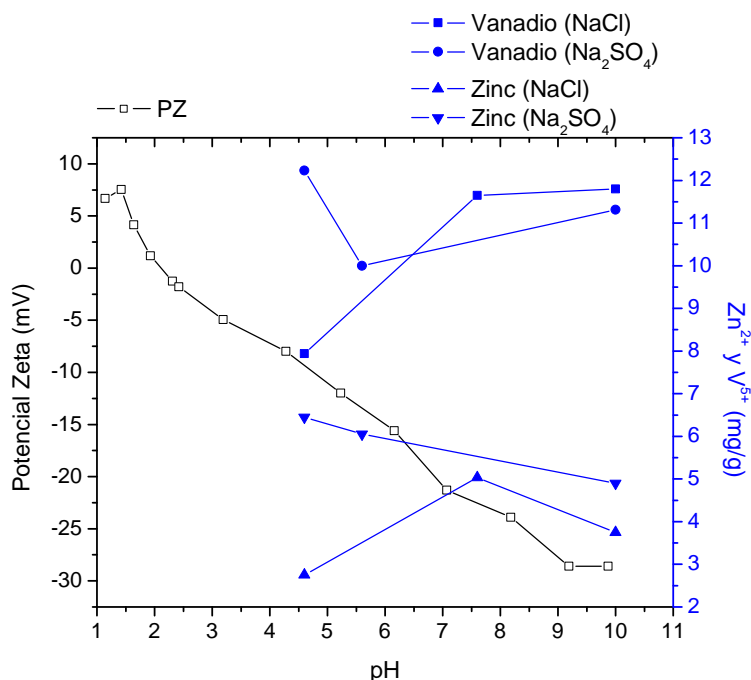


Figura 5.1 - Evolución del Potencial Zeta, la concentración de zinc y vanadio en NaCl y Na_2SO_4 0,5M en función del pH.

La Figura 5.1 muestra la variación de la concentración de vanadio y zinc en función del pH para los dos electrolitos, junto a la variación del potencial zeta. En general se observa que según disminuye el potencial zeta, suele aumentar la cantidad de vanadatos y zinc en la solución de NaCl a medida que se incrementa el pH, mientras que en Na_2SO_4 suele haber una disminución de estos iones. Esta diferencia parece

indicar que el intercambio iónico está más favorecido a pH ácidos en Na_2SO_4 y a pH neutros-alcalinos en NaCl . La variación del potencial zeta desde -8 a -28 mV para el intervalo de pH 4-10 no parece condicionar una mayor o menor presencia de iones en solución. El efecto del pH sobre la capacidad de intercambio en función del tipo de electrolito parece ser más importante que la variación del potencial zeta.

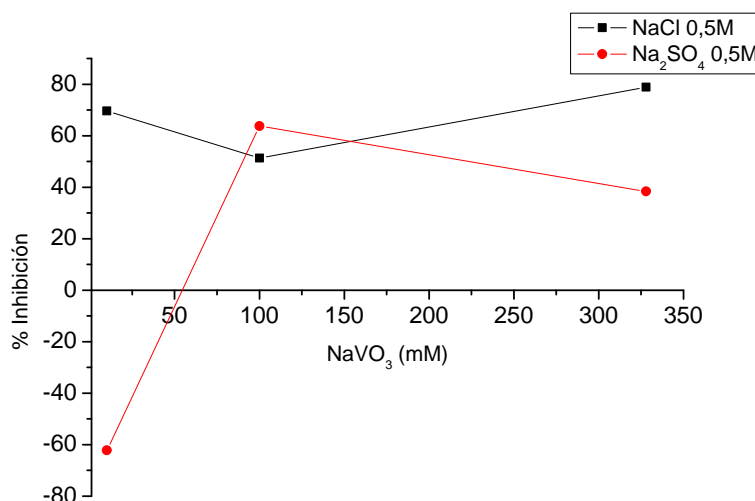


Figura 5.2 - Variación del porcentaje de inhibición en función de la concentración de NaVO_3 en una solución de NaCl 0,5M.

La cantidad de vanadatos en solución liberados en ambos electrolitos, difieren según el pH al que se realizaron los ensayos (pH 7,6 en NaCl y pH 5,6 en Na_2SO_4). A pesar de esta diferencia de pH, en ambos casos se produce la modificación de los óxidos de aluminio y se forman compuestos de vanadio (según se detectó por XPS), con una concentración de vanadio superior a 10 mg/g. La presencia de una mayor cantidad de vanadatos en solución, no siempre implica un mayor poder de inhibición (Figura 4.18 y 4.19). Esta situación se puede ver reflejada en la Figura 5.2, donde se muestra el % de inhibición (Ecuación 3.1) obtenido con NaVO_3 a diferentes concentraciones en los dos electrolitos estudiados. Como se puede observar, el porcentaje de inhibición en NaCl no difiere significativamente con la concentración, ya que para 10 mM y 100 mM se consigue un similar porcentaje de inhibición ($\approx 70\%$). En el caso del Na_2SO_4 , es necesario tener una concentración de 100mM para obtener el mayor % de inhibición, el cual disminuye a concentraciones mayores. La concentración de 10 mM en este electrolito, más que reducir la acción inhibidora, parece acelerar el proceso de corrosión metálica. Esto difiere considerablemente del comportamiento observado con la misma

concentración de vanadatos en NaCl, justificándose por la predominancia de especies decavanadatos en Na_2SO_4 , debido al menor pH que tiene la solución de sulfatos comparada con la de cloruros. De acuerdo a estos resultados, una alta solubilidad y una capacidad de intercambio por encima de un valor crítico, no mejoraría la eficiencia inhibidora y tendría un efecto negativo al favorecer el ampollamiento osmótico del recubrimiento orgánico.

Además de la concentración, el pH afecta a la capacidad inhibidora de los vanadatos (Figura 4.23 y 4.24), en función de las especies presentes [137, 139]. La predominancia de las especies de vanadio liberadas por el pigmento en este trabajo, queda reflejado mediante los espectros de NMR en la Figura 4.12, donde los pigmentos estudiados muestran únicamente la presencia de metavanadatos coordinados tetraédricamente (V_1 , V_2 , V_4 y V_5), lo que indica que predominan las especies con mayor poder inhibidor. La ausencia de V_{10} en solución puede ser debida bien a su ausencia en la estructura del compuesto o bien a una rápida descomposición del mismo. Por lo tanto, la presencia de metavanadatos y la ausencia de decavanadatos, es beneficioso desde el punto de vista anticorrosivo de estos pigmentos. La HT seleccionada para la formulación de las pinturas (HTV Zn (HCl)), a diferencia del pigmento HTV Zn(B), muestra que las especies con menor peso molecular (V_1 y V_2), predominan frente a las de mayor peso molecular (V_4 y V_5) en su espectro de NMR, y por lo tanto es de esperar una mayor inhibición para el primer pigmento [138]. Con respecto al pigmento HTV Zn (H_2O_2), únicamente se detecta la especie V_1 en la disolución, por lo que es la única especie responsable de la inhibición con este pigmento. Se puede observar que la especie V_1 está presente de forma común para los tres espectros, aunque la cantidad es diferente en cada espectro, según indica el área bajo cada pico de V_1 . Esto está en consonancia con resultados encontrados en la bibliografía, donde se estudió la gran inhibición sobre la ORR para la aleación de aluminio AA2024-T3 en soluciones acuosas con presencia de monovanadatos (V_1) [138].

Comparando los resultados de los recubrimientos modelo formulado con cada uno de los pigmentos (Figura 4.10), se aprecia que el pigmento HTV Zn (H_2O_2) presenta mejores propiedades inhibidoras que el pigmento HTV Zn (B), y semejantes al pigmento HTV Zn (HCl) hasta las 72h de ensayo. Después de ese tiempo, el pigmento HTV Zn (HCl) presenta las mejores propiedades inhibidoras. Estos resultados

confirman que la especie V_1 es la principal responsable del efecto inhibitor frente a las demás especies.

5.1.2 CAPACIDAD DE INHIBICIÓN.

Los ensayos potenciodinámicos llevados a cabo con el extracto acuoso del pigmento, pueden informar sobre el tipo de inhibición que ejerce el pigmento sobre el sustrato metálico, variando las condiciones de concentración, tipo de electrolito, pH, presencia de oxígeno, etc. Después de analizar los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas (E_{corr} , i_{corr} , E_{pit} , i_{pass} , i_L y E_{rp}), es interesante representar la variación de los mismos de forma que ayuden a poder clasificar a los inhibidores de corrosión como anódicos, catódicos o mixtos. Para ello, la variación de los rangos de potencial $E_{pit}-E_{corr}$ y $E_{rp}-E_{corr}$ junto a la variación del valor de i_{pass} puede dar información sobre la inhibición anódica, mientras que el cálculo del % de inhibición para la ORR (calculada mediante el valor de i_L según la Ecuación 3.1), informa sobre la inhibición catódica.

La Figura 5.3 muestra los resultados obtenidos de los diferentes parámetros comentados anteriormente en NaCl 0,05M en función del pH, utilizando el extracto acuoso del pigmento HT-V. Es interesante indicar que para pH 3,5 no se pudieron determinar cada uno de los parámetros en presencia del inhibidor, debido a que no hay zona de pasividad, mostrando un comportamiento peor al blanco (Figura 4.24 a)). Esto se debe principalmente a que para ese valor de pH, los decavanadatos se encuentran como especie predominante en la solución. Su carácter oxidante, provoca que se pueda reducir fácilmente y por lo tanto provocar la oxidación del metal, afectando a su estado de pasividad y por tanto evitando su protección [140]. Sin embargo, para los otros dos valores de pH si se pudieron determinar los diferentes parámetros. Las Figuras 5.3 c) y d) muestran un aumento en el rango de potenciales, próximo a 100 mV a pH 6,8 y alrededor de 200 mV a pH 10, tras ser comparados cada uno con su blanco respectivamente. Este aumento indica que un incremento del pH favorece la estabilidad de la capa pasiva, en presencia del inhibidor. Con respecto a la variación de i_{pass} según aumenta el pH (Figura 5.3 b)), se observa un descenso de este parámetro en ausencia de inhibidor, mientras que se produce un aumento en presencia de inhibidor. Aunque la diferencia de i_{pass} no es muy grande, con o sin inhibidor (estos valores se encuentran dentro del mismo orden de magnitud), estos resultados parecen indicar que la presencia de vanadatos hace que aumente el intervalo de potencial en el que el metal está pasivo, y a su vez, se incremente el valor de densidad de corriente al que esta capa pasiva es

estable. En un estudio encontrado en la bibliografía, se observa un incremento de i_{pass} en un orden de magnitud al pasar de pH 8 a pH 10 sobre la aleación de aluminio AA2024-T3, utilizando $NaVO_3$ como inhibidor en $NaCl$ 0,05M como electrolito. También se observaba un aumento del rango de potenciales de la zona pasiva de cientos de milivoltios, a diferencia de lo obtenido en este trabajo, mostrando la inhibición anódica de los vanadatos sobre la aleación de aluminio [137].

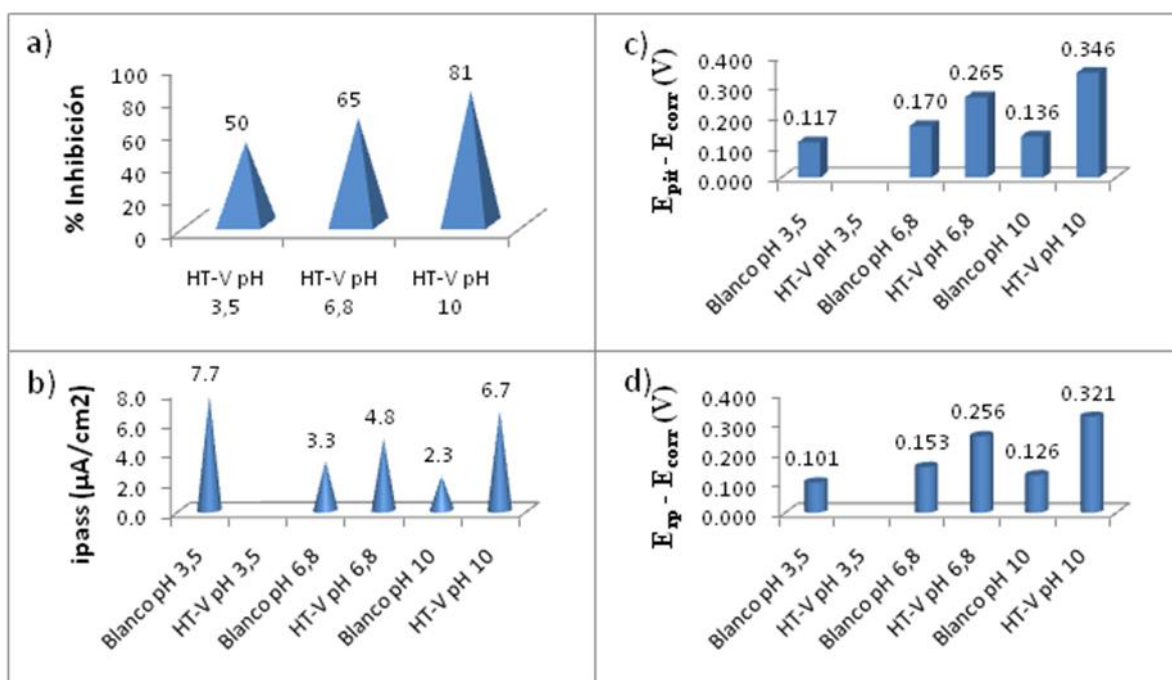


Figura 5.3 - Resumen de datos obtenidos de las curvas de polarización en $NaCl$ 0,05M con y sin (blanco) el extracto acuoso del pigmento HT-V: a) % inhibición sobre la i_L en función del pH, b) variación de la i_{pass} en función del pH, c) rango de potencial $E_{pit}-E_{corr}$ en función del pH, y d) rango de potencial $E_{rp}-E_{corr}$ en función del pH.

Acorde a estos resultados, no parece que se produzca una inhibición anódica del metal por parte del extracto acuoso del pigmento. Además, un parámetro importante como el E_{pit} , no varía significativamente con respecto al blanco para cada valor de pH estudiado, al igual que E_{rp} . Por lo tanto, el aumento de $E_{pit}-E_{corr}$ y de $E_{rp}-E_{corr}$ observado es debido a la disminución del potencial de corrosión, característico de inhibidores catódicos (Figura 4.24 d)), más que por motivo de un efecto de inhibición anódica. Para evaluar si el pigmento HT-V presenta inhibición catódica, la Figura 5.3 a) muestra el % inhibición en función del pH, o en otras palabras, la capacidad de los vanadatos liberados desde el pigmento en reducir la cinética de la ORR. Según se aumenta el pH, el % inhibición se incrementa, observándose a pH 10 la mayor inhibición, próxima a un orden de magnitud con respecto del blanco. Esto justifica que las especies de vanadio predominantes a ese pH, se puedan clasificar como inhibidores catódicos para el Al

1050. Es interesante indicar que a pH 3,5 se observa una inhibición del 50% en presencia de vanadatos comparado con el blanco, lo que indica un descenso del valor de i_L a la mitad. Sin embargo, la curva de polarización anódica obtenida a ese mismo pH, indica un peor comportamiento en presencia de vanadatos con respecto al blanco (Figura 4.24 a)). Este comportamiento sugiere que la presencia de decavanadatos como especie predominante en la solución, a pesar de ejercer cierta protección catódica, no favorece la pasivación de la superficie metálica.

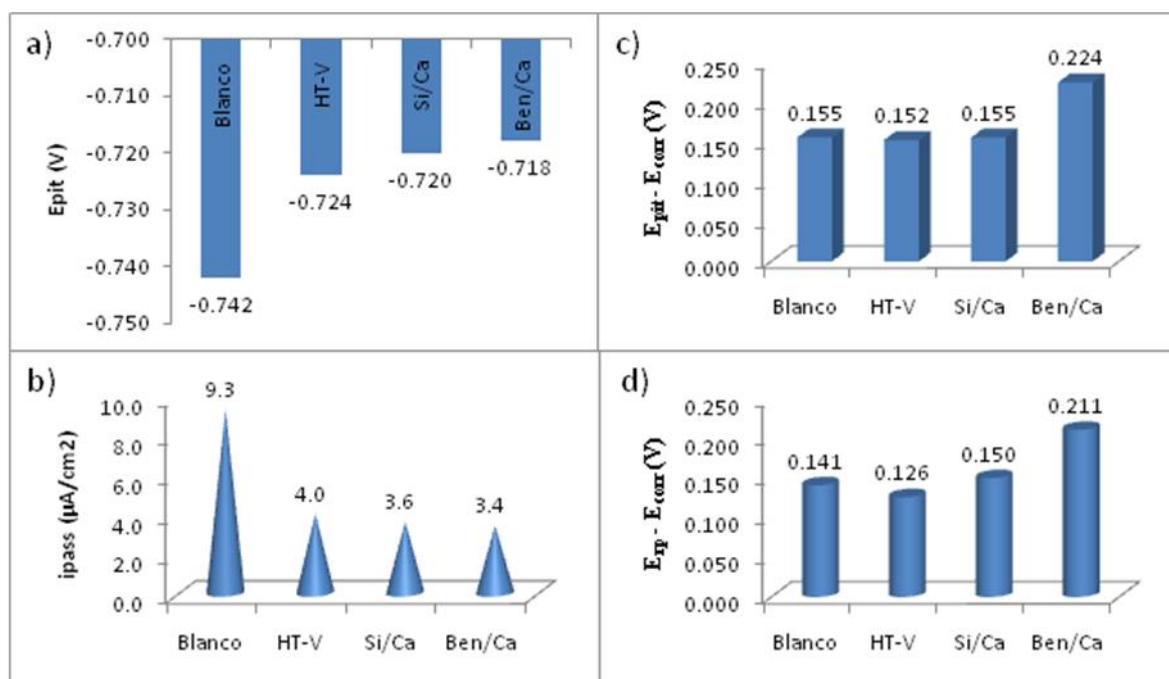


Figura 5.4 - Resumen de datos obtenidos de las curvas de polarización en NaCl 0,5M, sin y con el extracto acuoso de los diferentes pigmentos (HT-V, Si/Ca y Ben/Ca): a) variación del E_{pit} en función del inhibidor, b) variación de la i_{pass} en función del inhibidor, c) rango de potencial $E_{pit}-E_{corr}$ en función del inhibidor, y d) rango de potencial $E_{rp}-E_{corr}$ en función del inhibidor.

El mismo tipo de ensayo fue realizado aumentando la concentración de electrolito a 0,5M sin variar el pH. Los resultados de las curvas de polarización anódica en NaCl 0,5M, realizadas sobre el metal con el extracto acuoso de todos los pigmentos estudiados (HT-V, Si/Ca y bentonita/Ca), se encuentran resumidos en la Figura 5.4. Si se realiza una comparación de los resultados obtenidos para este pigmento con el blanco, se observa que el valor de i_{pass} se reduce a poco menos de la mitad (Figura 5.4 b)), aunque el potencial de picadura apenas varía (se desplaza tan solo 18 mV hacia potenciales más nobles). Si se observan los rangos de potenciales de la Figura 5.4 c) y la Figura 5.4 d) para este pigmento, ambos son muy similares a los del blanco, lo que indica que no se aumenta la zona pasiva del metal. Por lo tanto, al aumentar la concentración del electrolito tampoco se observa inhibición anódica, ya que en el rango

de potenciales la capa pasiva permanece constante, a pesar del descenso del valor de i_{pass} .

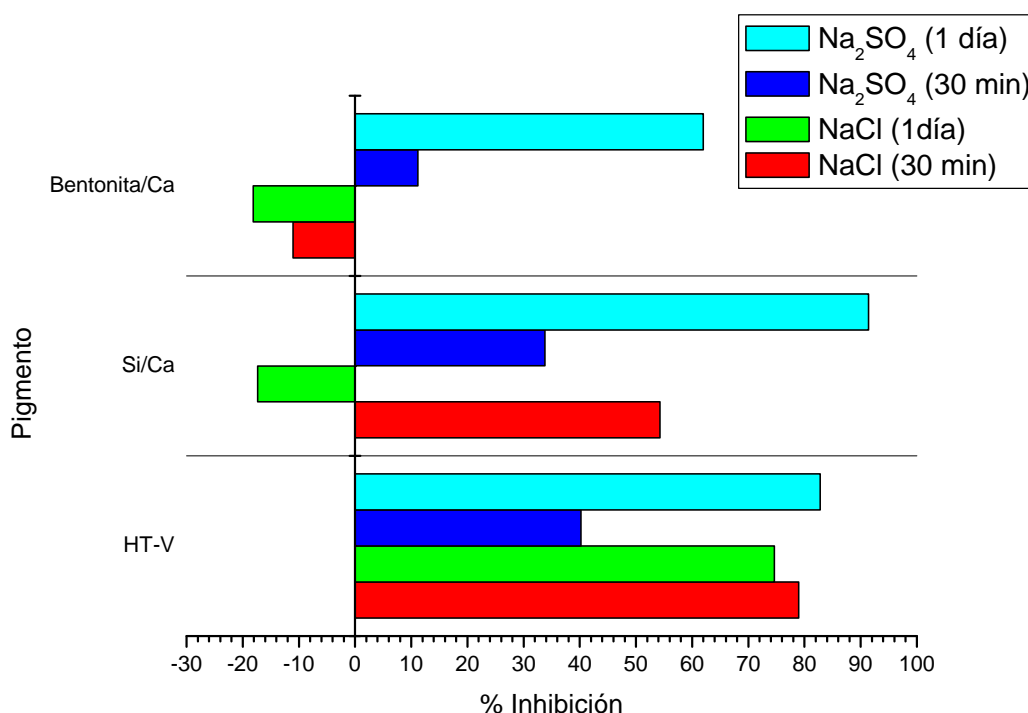


Figura 5.5 - % inhibición para cada extracto acuoso del pigmento en NaCl y Na₂SO₄ 0,5M tras 30 minutos y 1 día de exposición, respectivamente.

En la Figura 5.5 se observa para todos los pigmentos el valor obtenido de i_L en las curvas de polarización catódica en NaCl y Na₂SO₄ 0,5M como electrolitos, tras 30 minutos y 1 día de exposición, traducido a porcentaje de inhibición utilizando la Ecuación 3.1. El pigmento HT-V proporciona una inhibición entre el 75 y 83% (Figura 4.20), excepto en Na₂SO₄ tras 30 minutos, donde presenta un 40%, debido a la baja agresividad del electrolito a ese tiempo (Figura 4.21). En el caso de la presencia de Cl⁻ como agente agresivo, tras 30 minutos ya se observa la inhibición (80%) de los iones liberados por el pigmento presentes en el extracto acuoso, la cual se alcanza al principio y se mantiene con el tiempo. Este mayor porcentaje de inhibición con el extracto acuoso del pigmento en NaCl a ese tiempo, a pesar de que la concentración de vanadio encontrada es similar (Tabla 4.6), puede ser debido a que parte de los cloruros presentes en disolución han quedado atrapados en la estructura del pigmento HT-V y además se ha producido la lixiviación de iones vanadato y zinc, que actuarían como agentes inhibidores en una solución, donde hay una menor cantidad de cloruros presentes. Estos resultados reflejan nítidamente el poder de inhibición catódica del extracto acuoso del

pigmento HT-V a pesar de aumentar diez veces la concentración de iones cloruro como agente agresivo.

5.1.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.

El análisis de la superficie metálica por XPS, después de haber sido expuesta 6 horas al extracto acuoso del pigmento HT-V, indica la presencia de compuestos de vanadio en NaCl y Na₂SO₄ (Tabla 4.9 y 4.10). El vanadio puede estar presente como óxido/hidróxido, aunque para esos mismos valores de energía de ligadura el vanadio puede encontrarse en forma de vanadato para ambos electrolitos (ya que vanadatos y óxidos de vanadio aparecen en el mismo rango de energías de ligadura). Un dato interesante a tener en cuenta es el descenso en el porcentaje de aluminio y el ascenso del porcentaje de oxígeno en ambos electrolitos, lo que indica una disminución de la cantidad de productos de corrosión del aluminio y un aumento de compuestos oxigenados, respectivamente. La presencia de compuestos de vanadio coordinados a una alta cantidad de oxígeno (como los compuestos vanadato), puede justificar el aumento del % atómico de oxígeno a pesar de que se detectó un bajo % atómico para el vanadio. Además de la disminución de los productos de corrosión del aluminio en presencia del extracto acuoso del pigmento HT-V, se observa que la naturaleza de estos óxidos es diferente de los detectados para el blanco, especialmente en el ensayo con NaCl como electrolito, tal como indica la energía de ligadura del espectro de alta resolución del O 1s, con un valor menor en 0,6 eV con respecto al blanco (esta diferencia también fue obtenida para el pico O 1s en el ensayo con el extracto acuoso del pigmento ZnCrO₄). Por lo tanto, la liberación de vanadatos al extracto acuso desde el pigmento sólido, en estado de oxidación V⁵⁺ (Tabla 4.8 y Figura 4.12), da lugar a la formación de compuestos estables sobre la superficie metálica, junto con la formación de productos de corrosión del aluminio. La cantidad de vanadio detectada en la superficie, no parece ser suficiente para indicar la adsorción de una capa de vanadatos en la superficie como mecanismo de actuación.

Un estudio mediante XPS recogido en la bibliografía determinaba la presencia de vanadio en la superficie de Cu y en la aleación AA2024-T3, utilizando soluciones de NaVO₃, tras someter la muestra a potenciales catódicos durante 3 horas [140]. Los valores de energía de ligadura obtenidos estaban comprendidos entre 516,14 y 516,30 eV, utilizando el pico de C 1s a 284,5eV para calibrar el espectro. Según la bibliografía, estos valores pueden corresponder principalmente a compuestos con estado de

oxidación V^{4+} (V_2O_4 , VO_2 , $VOCl_2$, V_6O_{13}) [178, 193, 243-245]. Sin embargo, utilizando como referencia la energía de ligadura de este trabajo (C 1s a 284,9 eV), los nuevos espectros tendrían una energía de ligadura 0,4 eV mayor (516,54 y 516,7eV), cuyo valor se podría asignar a la presencia de V_2O_5 [193, 244, 245] y vanadatos. Esto indicaría una naturaleza similar de los compuestos de vanadio generados sobre la superficie metálica con $NaVO_3$ y con el extracto acuoso del pigmento. Además, el vanadio mantiene el mismo estado de oxidación y su mecanismo de actuación parece ser independiente del sustrato metálico utilizado en ambos trabajos. Esto confirma que la liberación de aniones vanadato del pigmento HT-V, tras el proceso de intercambio iónico con aniones agresivos presentes en el medio, mantiene el poder inhibidor observado con el $NaVO_3$.

La protección activa del metal puede ser originada por la liberación de vanadatos desde el pigmento, como también por la liberación simultánea de Zn^{2+} , según fue indicado por Buchheit et al. [51]. Los análisis de superficie por XPS no mostraron la presencia de Zn sobre el aluminio. Estudios similares con el extracto acuoso del mismo pigmento sobre acero como sustrato metálico, revelaron la presencia de 1,2 – 1,5% de Zn y de 0,2 - 0,7% de V sobre la superficie [246]. El papel del zinc desde el punto de vista de protección frente a la corrosión ha sido ampliamente estudiado [247]. Estudios recientes sobre acero galvanizado han mostrado como la presencia de Zn^{2+} en la interfase metal/recubrimiento disminuye el proceso de deslaminación catódica en recubrimientos orgánicos, debido principalmente a una considerable reducción de la ORR [56].

La ausencia de Zn en este trabajo sobre la superficie del Al 1050 en forma de óxido o hidróxido puede ser debida a varios factores:

- El tiempo durante el cual fue expuesto el metal al extracto acuoso del pigmento.
- Una insuficiente concentración de Zn^{2+} en la solución.
- Condiciones de pH desfavorables para la precipitación de compuestos de Zn^{2+} .

Para intentar resolver alguna de estas cuestiones, se realizó una simulación de un diagrama químico del zinc con el software OLI[®] (OLI Systems, Inc.), utilizando las concentraciones de vanadio y zinc obtenidas experimentalmente (Tabla 4.6), simulando el extracto acuoso del pigmento en ambos electrolitos. La Figura 5.6 muestra la variación del logaritmo de la concentración de Zn frente al pH. Para un pH entre 5,6 y 7,6 todo el zinc se encuentra en solución como Zn^{2+} , por lo que éste parece ser uno de

los motivos más importantes por el cual no se ha encontrado zinc sobre la superficie metálica en forma de óxido o hidróxido. Por lo tanto, el posible efecto de protección del Zn no puede ser observado mediante estos ensayos, aunque no se descarta su posible efecto protector al alcanzar la interfase de un sistema metal/recubrimiento (una vez que ha sido lixiviado desde el pigmento), donde el pH local de cátodos o ánodos puede favorecer la formación de compuestos protectores de Zn.

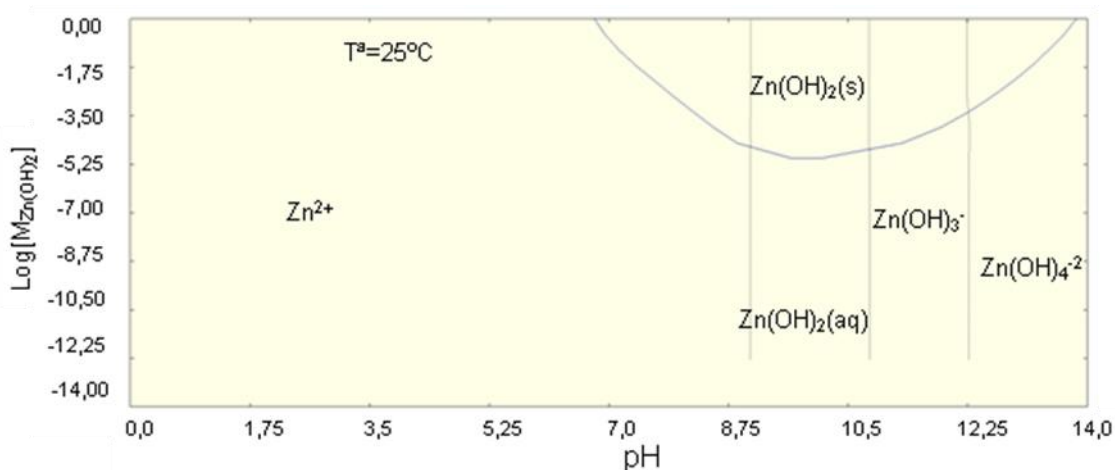


Figura 5.6 - Diagrama químico del Zn obtenido mediante el software OLI®, utilizando aluminio como sustrato metálico, NaCl 0,5M (ó Na_2SO_4 0,5M), $2,3 \cdot 10^{-3}$ M de NaVO_3 e hidróxido de zinc amorfo, a 25°C de temperatura.

La protección activa de este inhibidor parece recaer principalmente en aniones vanadatos, los cuales disminuyen el valor de i_L en las curvas de polarización catódica en NaCl y Na_2SO_4 con respecto al blanco. Esta protección se mantiene constante con el tiempo (para 30 minutos y 1 día) (Figura 4.20 y 4.21), lo que indica a priori una cierta independencia de la inhibición con el tipo de electrolito y con el tiempo, como se analizará a continuación.

Con respecto al tipo de electrolito, el pigmento no experimenta un cambio estructural importante, a diferencia de lo que ocurre en el caso del pigmento Si/Ca en Na_2SO_4 (apartado 4.2.2.2 C) y es el único que mantiene su poder inhibidor, si se compara con el resto de pigmentos en NaCl 0,5M tras 1 día de exposición. Además de su capacidad para reducir la agresividad de este medio al retener cloruros, la modificación y estabilización de los productos de corrosión del aluminio (cuyas energías de ligadura son similares a las obtenidas para el oxígeno y el aluminio con el extracto acuoso del pigmento ZnCrO_4 , según se observó por XPS en la Tabla 4.9), parece ser la causa principal de la protección metálica. Cuando se utiliza Na_2SO_4 como

electrolito para obtener el extracto acuoso, el tipo de óxido de aluminio obtenido tiene una energía de ligadura ligeramente diferente al blanco, mientras que el valor de energía de ligadura obtenido para el vanadio, es el mismo en los dos electrolitos. Esto indica que en un medio con sulfatos, el vanadio liberado es de la misma naturaleza que en un medio con cloruros, aunque los productos de corrosión formados no tienen el mismo valor de energía de ligadura. La menor agresividad de los aniones SO_4^{2-} hace que la capacidad de intercambio iónica del pigmento HT-V sea un factor menos importante en este electrolito, ya que los sulfatos no poseen la capacidad de penetración y la facilidad para producir corrosión localizada por picadura en metales pasivables como tienen los cloruros.

Para intentar comprender el mecanismo de inhibición catódica que presentan estos pigmentos, hay que intentar estudiar las variables que afectan al valor de i_L (A/cm^2), de acuerdo con la expresión:

$$i_L = \frac{DnFC_{O_2}}{\delta} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

donde D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), n es el número de electrones implicados en la reacción, F es la constante de Faraday (96485 C/mol), C la concentración de oxígeno en solución (mol/cm^3) y δ el espesor de la capa de difusión (cm). Si se suponen constantes el valor de n (normalmente suelen intervenir 4 electrones en la ORR), el valor de C (manteniendo la saturación de oxígeno en la solución), y el valor de δ permanece prácticamente constante durante la medida, la única variable de la cual dependería i_L es el coeficiente de difusión D .

La disminución del coeficiente de difusión podría deberse a que la presencia de vanadatos adsorbidos en la superficie dificulte la llegada del oxígeno a las zonas catódicas (impurezas que actúan como compuestos intermetálicos), o bien porque los productos de corrosión formados en presencia del inhibidor son más compactos y adherentes, obstaculizando la difusión a su través. La formación de estos productos de corrosión más compactos necesitaría de la presencia de oxígeno para proponer este fenómeno como principal mecanismo de protección. Esta segunda suposición parece ser el principal mecanismo de actuación y estaría apoyada por un estudio recogido en la bibliografía, donde comprobaron que en ausencia de oxígeno los vanadatos no ejercían

protección en AA2024-T3 [137]. Además, la adsorción superficial de vanadatos implica la formación de enlaces físicos entre la superficie metálica y las especies adsorbidas, sin embargo, la presencia de una protección estable transcurrido 1 día de ensayo, indicaría la presencia de enlaces de mayor energía (enlaces químicos). Por lo tanto, se puede concluir que tras la adsorción inicial de vanadatos sobre la superficie metálica, la interacción con el metal base provoca la formación de productos de corrosión que dificultan la difusión de oxígeno a su través.

Los sistemas metal/recubrimiento estudiados poseen una elevada permeabilidad, siendo difícil justificar que pueda ser suficiente únicamente una protección por efecto barrera, sin estar acompañada de una protección activa por un efecto inhibidor. Se ha comprobado que la presencia de vanadatos antes del inicio del proceso de corrosión muestra una mayor reducción en la densidad de corriente para la ORR [136]. La inhibición activa por la liberación de iones por parte del pigmento HT-V ha podido ser observada cuando éste se encuentra formando parte del recubrimiento orgánico. Un claro ejemplo son los bajos valores de C_{dl} obtenidos en la cámara de condensación de humedad (Figura 4.70 b)) y en la cámara Kesternich (Figura 4.76 b)) para ciertas imprimaciones. Además, los ensayos de inmersión (apartado 4.3.2.2 D)) demostraron un efecto sinérgico del efecto barrera de estos recubrimientos (más significativo para la imprimación HT-V (5%)), junto a la protección activa de los agentes inhibidores liberados tras estar en contacto con el electrolito, aunque resulta difícil diferenciar cual de los dos efectos de protección es más importante. La actuación del pigmento anticorrosivo permitió mantener un valor alto de R_{tot} durante un mayor periodo de tiempo, además de mantener una única constante de tiempo en los diagramas de impedancia con el tiempo de ensayo. Trabajos previos recogidos en la bibliografía con recubrimientos modelo formulados con resina epoxi con este mismo pigmento, apuntaron una protección por efecto barrera y también una protección activa por los iones liberados [94]. Estudios con recubrimientos sol-gel comprobaron que la presencia de compuestos HT sin aniones inhibidores (como carbonatos), mejoran las propiedades barrera de los mismos por un bloqueo de poros y/o defectos [84]. Por lo tanto, la estructura laminar de estos compuestos, dificultando la llegada de electrolito a la interfase metal/recubrimiento, sumado a su capacidad de retirar iones agresivos del medio, parece aumentar la protección barrera de las imprimaciones formuladas con estos pigmentos. Esto indica que la combinación de la protección por efecto barrera y la

protección activa son las responsables del buen comportamiento anticorrosivo de las imprimaciones con HT-V.

5.1.4 COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO.

La disminución o estabilización del valor de C_{dl} , el mantenimiento de un valor alto y constante de R_{ct} ó R_{tot} , o la presencia de una sola constante de tiempo durante el mayor tiempo de ensayo posible, son factores que indicarían un mejor comportamiento anticorrosivo de las imprimaciones utilizadas. La ausencia de pigmento inhibidor en la formulación de la imprimación control TiO_2 (25%), hace que las variaciones de los parámetros del sistema metal/recubrimiento cuando éste comienza a degradarse, indiquen una pobre protección del metal. El pronunciado descenso de R_{po} a tiempos cortos de ensayo (4h a 48h) (Figura 4.49), provoca que su constante de tiempo disminuya, ya que el valor de C_c permanece prácticamente constante ($\tau_1 = C_c \cdot R_{po}$) (Figura 4.50), una vez que los poros y/o defectos superan un valor de tamaño crítico. Estos resultados manifiestan la pobre propiedad barrera que presentan estas imprimaciones, facilitando la penetración del electrolito por el recubrimiento, hasta alcanzar el sustrato metálico, generándose canales conductores. Por lo tanto, es importante estudiar en las imprimaciones formuladas con pigmento anticorrosivo, si pueden experimentar un proceso de lixiviación del inhibidor desde el comienzo del ensayo, y si ésta lixiviación será efectiva para poder ejercer una mayor o menor protección metálica.

En el caso de las imprimaciones formuladas con el pigmento HT-V, se ha comprobado que muestran un efecto inhibidor sobre la superficie metálica. La inhibición activa parece ser mayor cuando la concentración de pigmento en la imprimación es mayor (15%), como se observó en el *ensayo de condensación de humedad*, según indica el valor de C_{dl} tras 826 h para la imprimación HT-V (15%) (Figura 4.70 b)). Hay que tener en cuenta que en este medio (agua destilada) con ausencia de iones agresivos, se promueve la penetración de agua al generarse un gradiente de concentración de iones, y por tanto se favorece la lixiviación del inhibidor. Sin embargo, aunque una mayor cantidad de inhibidor esté presente en la formulación de este recubrimiento orgánico, y por lo tanto una mayor cantidad de cationes Zn^{2+} y aniones vanadato puedan ser lixiviados para alcanzar la interfase metal/pintura, hay que tener en cuenta posibles problemas de heterogeneidad y ampollamiento que pueda sufrir

el sistema metal/recubrimiento, debido a una mayor entrada de agua por fenómenos osmóticos que favorezcan procesos de ampollamiento y deslaminación. Por todas estas razones, hay que alcanzar un compromiso en la cantidad de pigmento presente en la pintura.

El *ensayo Kesternich* utiliza SO_2 como agente agresivo y es el que muestra las mayores diferencias entre las tres pinturas de imprimación HT-V. Si se realiza una comparación entre ellas, la imprimación HT-V (10%) presenta a las 1008h de ensayo el mejor comportamiento (Figura 4.76).

El medio agresivo donde las tres imprimaciones HT-V han mostrado el mejor comportamiento anticorrosivo ha sido en el *ensayo de niebla salina*, con el ión Cl^- como agente agresivo. Las tres pinturas de imprimación presentan una única constante de tiempo y una alta resistencia, siendo parámetros indicativos de un buen comportamiento de todas ellas (Figura 4.73), con un mayor valor de R_{tot} para la imprimación HT-V (10%).

A modo de resumen, la imprimación HT-V (10%) parece mostrar una mayor protección que el resto de imprimaciones HT-V computando todos los ensayos realizados. Cuando hay un 5% del pigmento HT-V en la imprimación, esta cantidad puede ser insuficiente según los resultados obtenidos en los ensayos naturales y acelerados (aunque en los ensayos de inmersión se obtuvieron buenos resultados). Por otro lado, la imprimación HT-V (15%) ha mostrado mejores resultados en los ensayos naturales (más lentos) que en los ensayos acelerados (más rápidos). Una posible razón es que el aumento de la heterogeneidad del sistema y por tanto de la presencia de un mayor número de canales preferentes y/o defectos conforme aumenta la concentración de pigmento, puede provocar que la cantidad de inhibidor sea insuficiente o ineficaz debido a un aumento excesivo del área activa de la superficie metálica por dichas heterogeneidades. Esta circunstancia quedaría fielmente reflejada con las condiciones experimentales a las que se someten las pinturas de imprimación en los ensayos acelerados, donde el recubrimiento está sometido a una degradación constante que no sufre en un ambiente natural. Además, una mayor cantidad de inhibidor lixiviada en el caso de los vanadatos, no siempre se traduce en un mayor protección anticorrosiva, ya que factores como la concentración y el pH determinan la especiación y la protección de estos aniones [139].

Como conclusión general para los tres pigmentos, los resultados de EIS obtenidos en el ensayo de inmersión proporcionan valiosa información sobre el

mecanismo de actuación de cada pigmento, aunque a veces no suelen coincidir con los resultados de exposición acelerada y atmosférica. Los resultados de los ensayos acelerados aportan valiosa información sobre el medio agresivo en el que las imprimaciones de cada pigmento manifiestan un mejor comportamiento anticorrosivo.

5.2 SÍLICE/CALCIO (Si/Ca).

5.2.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO.

La capacidad de intercambio catiónico de este pigmento (como indica el valor negativo de PZ en todo el rango de pH) se basa principalmente en la cantidad de calcio que puede ser liberada. Su estructura amorfa indica que esta capacidad de intercambio sea de carácter superficial, a diferencia de la capacidad de intercambio tanto superficial como interna observada para el pigmento HT-V.

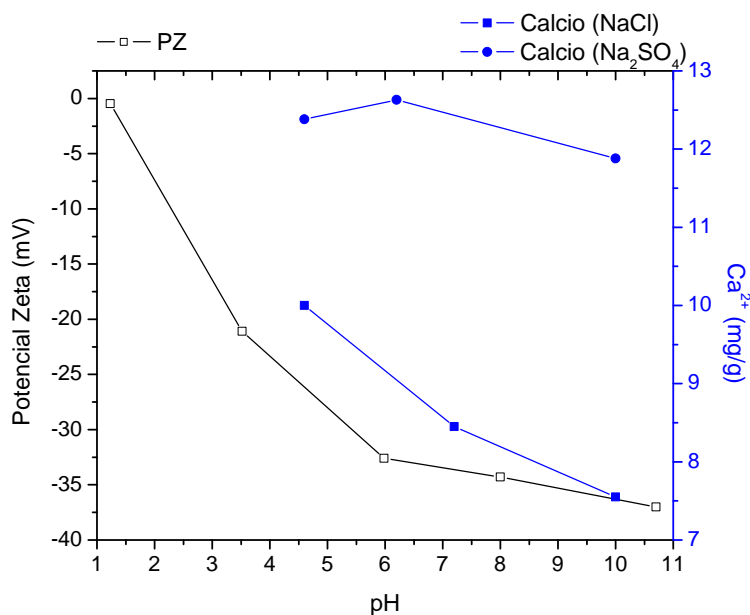


Figura 5.7 - Evolución del Potencial Zeta y de la concentración de calcio en NaCl y Na₂SO₄ 0,5M en función del pH.

La Figura 5.7 muestra la variación de la concentración de calcio en función del pH para los dos electrolitos, junto a la variación del PZ. Esta variación del PZ se mantiene en valores negativos durante todo el rango de pH estudiado, manteniéndose fuera del rango de inestabilidad (± 30 mV) entre pH 6 y pH 11. Por lo tanto, la estabilidad de las partículas para efectuar el intercambio estará favorecida para ese rango de pH. En general se observa que según disminuye el PZ suele disminuir la concentración de calcio en la solución de NaCl a medida que se incrementa el pH. Esto

puede ser debido principalmente a un efecto de disolución del pigmento Si/Ca en un medio de cloruro sódico a pH ácido, más que a una mayor capacidad de intercambio de iones calcio con dichas condiciones experimentales. Un aumento del pH favorece una menor disolución del pigmento y por lo tanto una menor cantidad de calcio presente en solución acuosa, como indica el descenso en la pérdida de masa (Tabla 4.14). Sin embargo, en Na_2SO_4 como electrolito, tanto la pérdida de masa como la cantidad de calcio liberada permanecen prácticamente constante con el pH, por lo que la capacidad de intercambio catiónico parece depender del calcio presente en la estructura del pigmento. Con estos resultados queda demostrado el significativo efecto que cada electrolito ejerce sobre el pigmento Si/Ca. Además, la cantidad de Ca^{2+} determinada en solución para ambos electrolitos es diferente, a pesar de que se utiliza Na^+ como catión intercambiable en ambos casos. La diferente fuerza iónica que presenta cada electrolito afecta a la solubilidad del pigmento y según se observa, a la capacidad de intercambio. La presencia de sulfatos es responsable de la mayor liberación de Ca^{2+} en solución, como indica la formación de sulfato de calcio (Figura 4.29).

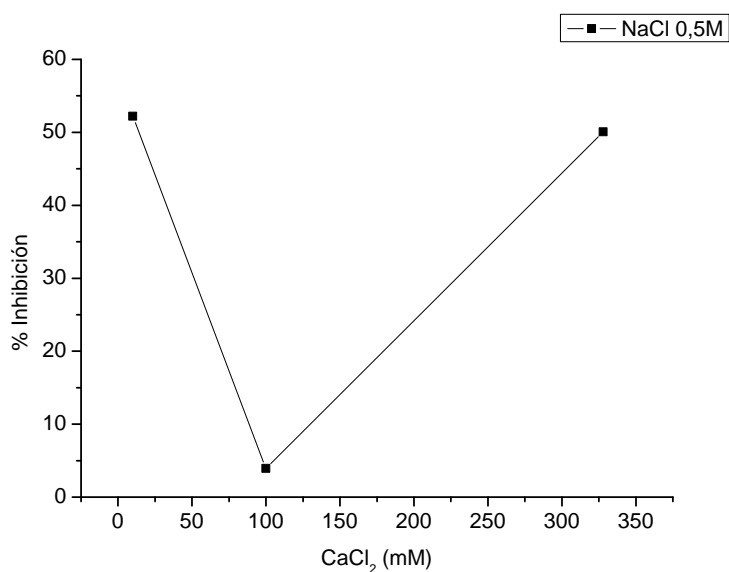


Figura 5.8 - Variación del porcentaje de inhibición en función de la concentración de calcio en una solución de NaCl 0,5M.

La presencia de una mayor o menor cantidad de calcio en la solución del extracto acuoso del pigmento puede influir sobre las propiedades anticorrosivas (Figura 4.31). El estudio de la superficie metálica por XPS (pH 7,2 en NaCl y pH 6,2 en Na_2SO_4), revela pequeñas cantidades de calcio fundamentalmente en forma de silicato

(Tabla 4.16 y 4.17). La Figura 5.8 muestra que una concentración de 10 mM de calcio es suficiente para proporcionar el mayor % de inhibición (Ecuación 3.1). Por lo tanto, si las cantidades de Ca^{2+} al pH intermedio se traducen a milimoles de concentración (Tabla 4.12), habría 4,2 mM en NaCl y 6,3 mM en Na_2SO_4 . Dichas cantidades son parecidas entre ellas y aunque inferiores a 10 mM, podrían ser cantidades suficientes para ejercer un efecto inhibitor. Sin embargo, los resultados de XPS muestran que la presencia de silicatos sobre la superficie metálica expuesta al extracto acuoso del pigmento. El silicio en forma de silicatos se encuentra por encima del 7% y 15% en Na_2SO_4 y NaCl, respectivamente (Tabla 4.16 y 4.17), siendo mucho mayor que la presencia de calcio (por debajo del 1,5%).

De acuerdo a estos resultados, una capacidad de intercambio entorno a 5-10 mM de calcio sería suficiente para ejercer propiedades inhibitoras por parte del calcio. Con respecto al silicio, la presencia de silicatos es mucho más considerable que la de calcio sobre la superficie metálica. Por lo tanto, en los siguientes apartados se intentará conocer la protección anticorrosiva proporcionada por ambos elementos.

5.2.2 CAPACIDAD DE INHIBICIÓN.

La Figura 5.4 muestra los resultados de la curva de polarización anódica en NaCl 0,5M, realizada sobre el metal con el extracto acuoso del pigmento Si/Ca. Si se comparan los resultados de este pigmento con el blanco, se observa una disminución del valor de i_{pass} a algo menos de la mitad (Figura 5.4 b)), y una pequeña variación del potencial de picadura, junto a unos rangos de potencial $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ y $E_{\text{rp}}-E_{\text{corr}}$ similares al blanco. Estos resultados indican que la presencia de este pigmento en solución no ejerce ningún efecto de inhibición anódica sobre el metal.

Los resultados de las curvas de polarización catódica (Figura 5.5), muestran la inhibición catódica proporcionada por este inhibidor en ambos electrolitos. El extracto acuoso del pigmento proporciona un 35 y 55 % de inhibición en la cinética de la ORR tras 30 minutos de exposición en Na_2SO_4 y NaCl 0,5M, respectivamente. Tras 1 día de exposición, el pigmento Si/Ca incrementa su poder inhibitor por encima del 90% en Na_2SO_4 , mientras que a ese mismo tiempo y en presencia de Cl^- como agente agresivo, no se observa ninguna inhibición.

Si se realiza una simulación del extracto acuoso del pigmento Si/Ca con el software OLI[®], la Figura 5.9 muestra la predominancia de especies en una solución de NaCl 0,5M, donde se observa que las especies Ca^{2+} y Cl^- estarían en la disolución en

forma de iones para todo el rango de pH, debido a la alta solubilidad del compuesto CaCl_2 en solución acuosa (aq). Tanto el CaCl_2 como el compuesto SiCl_4 se encuentran a concentraciones tan bajas, que ambos están fuera de escala. Teniendo en cuenta el pH final (9,5) del extracto acuoso de este pigmento (Tabla 4.12), las especies predominantes serían $\text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{compuestos de SiO}_2$, por lo que cabría esperar un escenario constantemente agresivo debido a la alta disponibilidad de los iones Cl^- . Por lo tanto, esto favorece una inhibición reversible en la solución de cloruro sódico, por la cual los agentes inhibidores dejan de ser efectivos al cabo de 1 día, debido a una posible competencia entre agente agresivo e inhibidor, que provoca una protección inestable del metal con el tiempo.

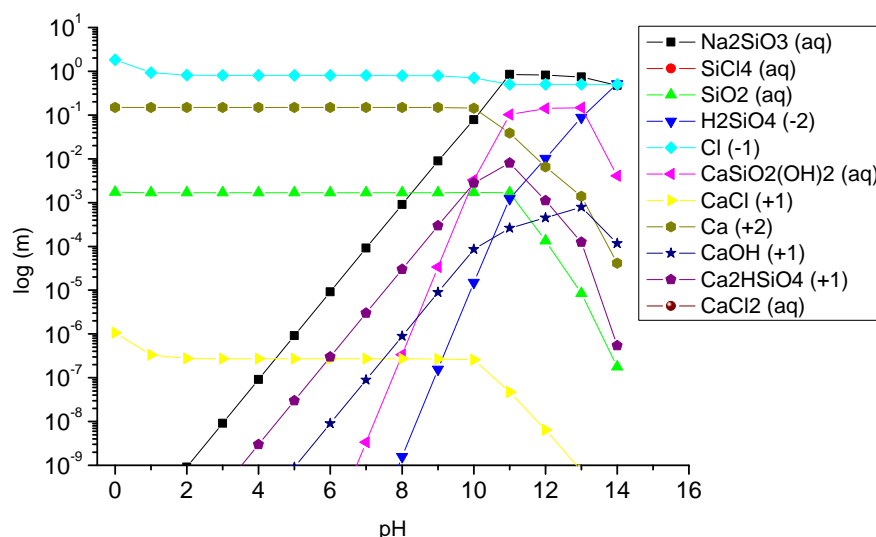


Figura 5.9 - Diagrama de especiación química obtenido mediante el software OLI[®], donde se representa la variación en escala logarítmica de la molalidad (m) frente al pH, utilizando NaCl 0,5m, SiO_2 1m, CaO 0,15m para simular el extracto acuoso del pigmento Si/Ca (HCl y NaOH fueron utilizados como ácido y base respectivamente).

Estos resultados reflejan la inhibición catódica ejercida por el extracto acuoso del pigmento Si/Ca, aunque no es estable con el tiempo en presencia de Cl^- como agente agresivo.

5.2.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.

El análisis superficial del sustrato metálico por XPS proporciona valiosa información sobre el mecanismo de actuación del pigmento Si/Ca. Si bien es conocido que la presencia de los productos de corrosión del aluminio (óxidos/hidróxidos de aluminio) poseen una energía de ligadura en torno a 531,5 eV para el pico O 1s, con la

presencia del extracto acuoso del pigmento Si/Ca, los valores obtenidos se han alejado considerablemente de ese valor (Tabla 4.16 y 4.17). Los resultados obtenidos tanto en NaCl 0,5M como en Na₂SO₄ 0,5M parecen indicar que los iones calcio y la sílice procedentes del extracto acuoso del pigmento, los iones sodio procedentes del electrolito, junto a los iones aluminio generados tras el proceso de corrosión del metal, favorecen la formación de aluminosilicatos (principalmente) y silicatos de calcio. Aparentemente, y en función de las energías de ligadura, los aluminosilicatos detectados en NaCl y en Na₂SO₄ son de naturaleza diferente. Varias pueden ser las razones, aunque la agresividad y el tipo del electrolito juegan un papel fundamental en este aspecto. A continuación se discute, a modo de comparación, el efecto del extracto acuoso del Si/Ca en cada electrolito:

- La superficie metálica expuesta a NaCl muestra una mayor cantidad de Si (15,3%) que en Na₂SO₄ (7,1%). Este silicio se encuentra en forma de silicatos cubriendo parte de la superficie metálica. La mayor cantidad de este elemento se puede justificar por la mayor pérdida de masa del pigmento en polvo expuesto a este electrolito a cada valor de pH estudiado (Tabla 4.14), debido a la gran solubilidad mostrada por la familia de pigmentos C-S-H en este electrolito [248].
- Las transformaciones producidas en el seno del pigmento por el Na₂SO₄ como electrolito, frente al simple efecto de disolución que ejerce el NaCl, puede ser considerado uno de los principales motivos de la presencia de silicatos diferentes.
- La cantidad de Ca detectada en la superficie metálica fue mayor en NaCl (1,4%) que en Na₂SO₄ (0,5%). Este hecho se contradice con la menor capacidad de intercambio iónico observada en NaCl (Tabla 4.12), que a priori indicaría una menor presencia de calcio sobre la superficie metálica. Estos resultados manifiestan que aunque la cantidad de calcio presente en solución sea mayor (como ocurre en Na₂SO₄ frente a NaCl), no implica un aumento de su contenido sobre la superficie metálica y tampoco de su efecto protector.
- Otro factor que puede afectar considerablemente al menor porcentaje de Si y Ca en la superficie expuesta a Na₂SO₄ es la presencia de electrolito adsorbido durante la formación de la capa protectora de silicatos (debido a la menor solubilidad del Na₂SO₄ y la menor agresividad de los aniones SO₄²⁻), como fue detectado en la superficie (Tabla 4.17). Esta presencia de sulfato también se

observó con el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca (donde la cantidad de SiO_2 es incluso menor). Algo parecido ocurre con el pigmento ZnCrO_4 (Tabla 4.10), el cual también forma una capa protectora de óxido/hidróxido de cromo, que puede favorecer la adsorción de sulfatos.

A modo de conclusión para ambos electrolitos, el extracto acuoso del pigmento ha evitado en gran medida la formación de la capa de óxido/hidróxido de aluminio, característica del proceso de corrosión metálica, y además ha generado fundamentalmente una capa de aluminosilicatos, junto a la presencia de silicatos de calcio posiblemente adsorbidos. Trabajos recientes recogidos en la bibliografía, donde emplearon C-S-H como inhibidor, conteniendo Calcita y Tobermorita como fases cristalinas (CaCO_3 y $\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5$, respectivamente), comprobaron el descenso de la velocidad de corrosión de la aleación de aluminio 3003, justificándolo por SEM y XPS por la formación de una película de aluminosilicatos insolubles (Al_2OSiO_4) [249]. Otros trabajos anteriores, con muestras de acero inmersas durante dos semanas en el extracto acuoso del pigmento Si/Ca, determinaron la presencia de silicatos por medio de la técnica FT-IR en el modo reflexión [38].

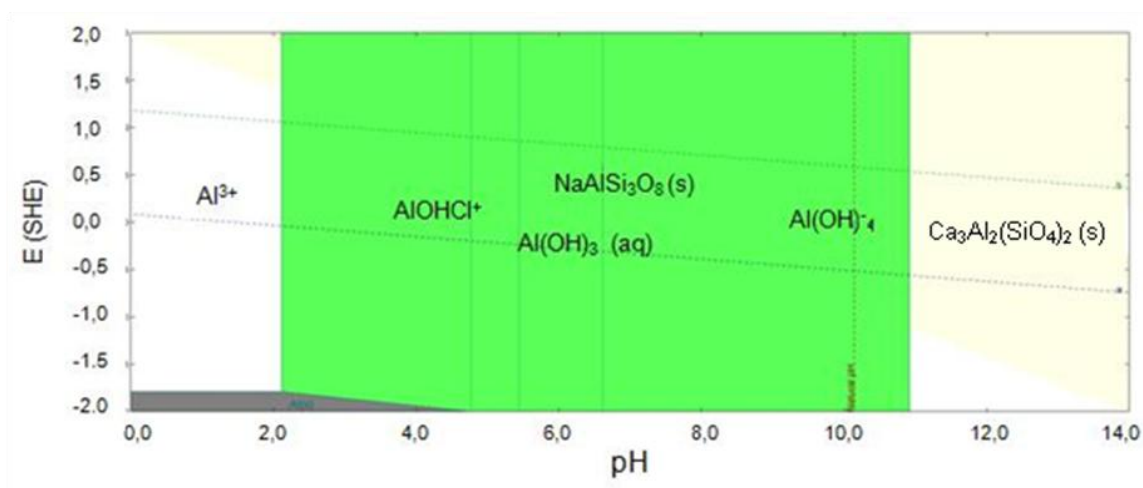


Figura 5.10 - Diagrama de Pourbaix obtenido mediante el software OLI[®], donde se representa la variación del potencial frente al pH, utilizando NaCl 0,5m, SiO_2 1m, CaO 0,15m para simular como afectaría al aluminio el extracto acuoso del pigmento Si/Ca (HCl y NaOH fueron utilizados como ácido y base respectivamente).

Todos estos resultados parecen indicar claramente la importancia de los silicatos en la protección del sustrato metálico, mientras que el papel del calcio en el mecanismo de inhibición no ha quedado aclarado con los ensayos de XPS, a pesar del efecto

inhibidor que este catión ejerce en la cinética de la ORR (Figura 5.8). Si se realiza una simulación del extracto acuoso del pigmento Si/Ca con el software OLI[®] en presencia de óxido de calcio (sin considerar la presencia de sílice), la zona de pasividad del aluminio en el diagrama de Pourbaix no se ve modificada. Sin embargo, la Figura 5.10 muestra el diagrama de Pourbaix del aluminio tras simular su exposición en el extracto acuoso del pigmento en presencia de sílice, donde se observa que la zona de pasividad aumenta desde pH 2 hasta prácticamente pH 11, con la formación de aluminosilicatos de sodio como compuesto sólido e hidróxidos de aluminio. Esta simulación justifica el tipo de inhibición propuesto en este trabajo y el papel secundario del calcio en el mecanismo de inhibición de este pigmento de intercambio iónico.

Finalmente, atendiendo a la Ecuación 5.1 para entender la disminución en la cinética de la ORR, se puede suponer constante el valor de n (4 electrones), el valor de C (saturación de oxígeno) y el coeficiente de difusión D , siendo δ la única variable de la cual dependería i_L . Un incremento del espesor de la capa de difusión por la formación de una capa adsorbida de silicatos (principalmente en forma de aluminosilicatos), provocaría una mayor dificultad del camino a recorrer por el oxígeno para llegar a las zonas catódicas del sustrato metálico, afectando posiblemente a la difusión de este a su través, afectando a la cinética de la reacción de reducción. La formación y estabilización de esta capa de silicatos como principal mecanismo de protección del aluminio, estará condicionada por el tipo de iones agresivos presentes y por la agresividad del medio en el que esté actuando el pigmento Si/Ca.

5.2.4 COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO.

Las tres imprimaciones formuladas con el pigmento anticorrosivo Si/Ca han mostrado ciertas diferencias en su comportamiento anticorrosivo, principalmente en los ensayos de inmersión y acelerados, poniendo de manifiesto la importancia de alcanzar una cantidad crítica de pigmento anticorrosivo en una pintura de imprimación.

En el ensayo acelerado Kesternich, los resultados obtenidos resaltan el poder inhibidor de estas imprimaciones, donde se observan unos valores altos de R_{ct} y unos valores muy bajos de C_{dl} hasta 1004h de ensayo (Figura 4.86). Parece lógico pensar que la obtención de un buen comportamiento anticorrosivo en este ensayo es debido principalmente gracias a la capacidad para retener cationes (como son los H^+) por parte del pigmento y a la lixiviación de sílice, como principales efectos inhibidores, y en

menor medida por la liberación de calcio producida. En este punto surge la siguiente pregunta, que intentará ser respondida más adelante: ¿Qué es más importante, el poder de retención e intercambio iónico o el efecto del inhibidor liberado?

Este efecto protector observado anteriormente no queda evidenciado tan claramente en un medio donde el principal agente agresivo es el ion Cl^- , como es el ensayo de niebla salina, donde el poder de intercambio catiónico producido en el pigmento sería Na^+ por Ca^{2+} , sin producirse una retención de iones Cl^- que redujera la agresividad del medio. Sin embargo, a pesar de esto, se puede observar un importante poder inhibidor tanto en el valor de C_{dl} para la imprimación Si/Ca (5%) como en los altos valores de resistencia para la imprimación Si/Ca (10%) (Figura 4.82) en este ensayo. Esta situación se produce debido a la lixiviación de sílice y formación de silicatos en la interfase metal/recubrimiento, ya que en un medio con cloruros la solubilización del pigmento Si/Ca está más favorecida.

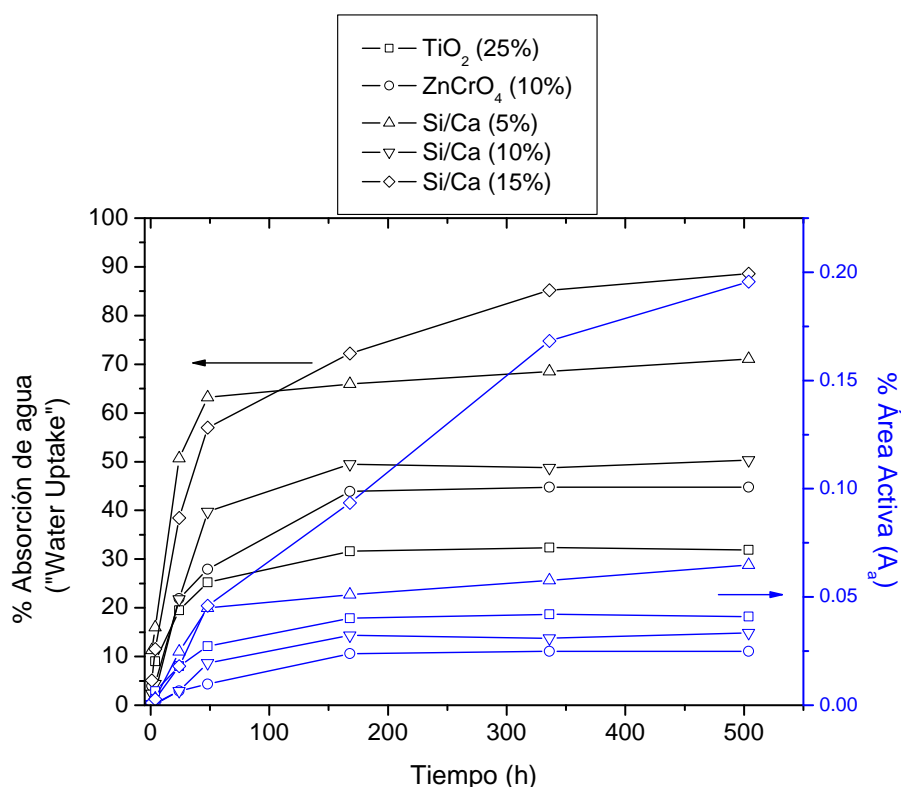


Figura 5.11 - Variación de la absorción de agua ("water uptake") y del % de área activa (A_a) frente al tiempo de inmersión en NaCl 0,1M.

Finalmente, en el ensayo de condensación de humedad se observa un mal comportamiento anticorrosivo de todas las imprimaciones, a tenor de sus valores de R_{ct} y C_{dl} , aunque la imprimación Si/Ca (10%) muestra unos valores muy altos de

resistencia. Posiblemente este comportamiento es debido a la presencia de ampollas sin perforar más que a un efecto inhibitor, ya que en los tres casos la lixiviación de sílice provocada por el agua destilada sería la principal responsable de la protección, y no la capacidad de intercambio, que es muy baja en ausencia de iones agresivos, como indica la baja liberación de calcio en los ensayos con el extracto acuso del pigmento en agua destilada (Tabla 4.12).

En el ensayo de inmersión las imprimaciones se encuentran sometidas a una exposición constante al electrolito, donde se somete al recubrimiento a una lixiviación del inhibidor desde el comienzo del ensayo, a diferencia de los ensayos de exposición natural. Esto provoca que la presencia de heterogeneidades y/o defectos muestren un efecto negativo mucho mayor que la protección por un efecto inhibitor bajo estas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos en el ensayo de inmersión muestran cómo la imprimación Si/Ca (5%) presenta mayores valores de R_{ct} y menores valores de C_{dl} durante el tiempo de ensayo (Figura 4.62 y 4.63), lo que indica una mayor protección del metal. Si se compara con las otras dos imprimaciones, la imprimación Si/Ca (10%) presenta un mayor valor de C_{dl} , y la imprimación Si/Ca (15%) un menor valor de R_{ct} como desventaja frente a la anterior. Estas diferencias indican que un aumento en la cantidad de pigmento anticorrosivo perjudica a la protección metálica.

Sin embargo, en la Figura 5.11 (donde se muestra la variación de la absorción de agua (“water uptake”) y el área activa frente al tiempo de ensayo), se observa que aunque el sistema control TiO_2 (25%) muestra la menor absorción de agua, no implica tener el menor área activa. La imprimación Si/Ca (15%) muestra el mayor valor de ambos parámetros, mientras que la imprimación Si/Ca (10%) es la que presenta el menor valor de ambos parámetros comparado con el resto de imprimaciones Si/Ca.

Estos resultados indicarían un mejor comportamiento anticorrosivo de la imprimación Si/Ca (10%) frente a las otras dos, estando más en concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos acelerados para estas tres imprimaciones. Por lo tanto, la introducción de estas variables en el estudio de recubrimientos orgánicos (como es el valor del A_a) en ensayos de inmersión, puede ser útil a la hora de extrapolar el comportamiento de las imprimaciones en una exposición natural, en aquellos casos en los que no se realicen ensayos naturales y acelerados.

A modo de resumen de los ensayos acelerados, se puede decir que la imprimación Si/Ca (15%) es la única que ha mostrado mal comportamiento en todos ellos, mientras que las otras dos imprimaciones muestran buen comportamiento, aunque

en el caso de la imprimación Si/Ca (10%), la presencia de una única constante de tiempo prácticamente en todos los diagramas de impedancia obtenidos, sugiere que esta presenta un mejor comportamiento anticorrosivo. La imposibilidad para conocer el valor de C_{dl} dificulta poder compararla con la imprimación Si/Ca (5%).

5.3 BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca).

5.3.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO.

Los pigmentos bentonita/Ca se encuentran dentro de la familia de la montmorillonitas y presentan una estructura laminar similar a los compuestos HT. Por lo tanto, la capacidad de intercambio catiónico esperada para estos compuestos será tanto superficial como interna, y se basa en la cantidad de calcio que puede ser liberada, como indica el valor negativo de PZ en todo el rango de pH.

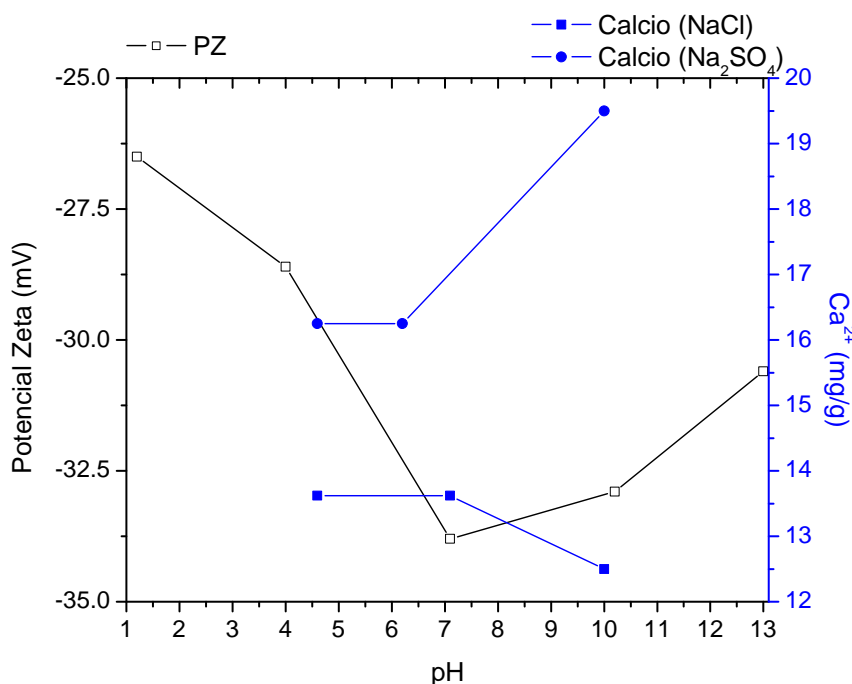


Figura 5.12 - Evolución del Potencial Zeta y de la concentración de calcio en NaCl y Na₂SO₄ 0,5M en función del pH.

La Figura 5.12 muestra la variación de la concentración de calcio en función del pH para los dos electrolitos, junto a la variación del PZ. Se puede observar un comportamiento diferenciado de este parámetro, ya que su valor disminuye desde pH ácido hasta pH neutro, para posteriormente comenzar a aumentar a pH básico. Sin embargo, si se observan los valores obtenidos, estos varían desde -26,3 hasta -33,8 mV,

manteniéndose en negativo durante todo el rango de pH estudiado. Al igual que con el pigmento Si/Ca, la mayor fuerza iónica del electrolito en un medio con sulfatos parece ser nuevamente la responsable del aumento en la concentración de Ca^{2+} presente en disolución. Es interesante indicar que el descenso del PZ (desde pH ácido a pH neutro) no afecta a la cantidad de calcio liberada en ambos electrolitos, mientras que el aumento del PZ (desde pH neutro a pH básico) disminuye ligeramente la concentración de Ca^{2+} en NaCl, aunque aumenta considerablemente en Na_2SO_4 . La presencia de Ca^{2+} entre 12,5 y 19,5 mg/g (\approx 6-10 mM) podría ser suficiente para proporcionar inhibición catódica, como se observó en la Figura 5.8.

5.3.2 CAPACIDAD DE INHIBICIÓN.

La Figura 5.4 muestra un resumen de los resultados de la curva de polarización anódica en NaCl 0,5M, realizada sobre el metal con el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca. Se observa una disminución del valor de i_{pass} , al igual que en los otros dos pigmentos estudiados, así como una pequeña variación del potencial de picadura. Sin embargo, los rangos de potencial $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ y $E_{\text{rp}}-E_{\text{corr}}$ aumentan en unos 70 mV con respecto al blanco. Esta diferencia se puede justificar por un desplazamiento del E_{corr} a valores menos nobles (Figura 4.41), más que a una estabilización de la zona pasiva, ya que tanto E_{pit} como E_{rp} mantienen valores similares a los obtenidos para los otros dos pigmentos de intercambio iónico. Se confirmaría nuevamente que los inhibidores de intercambio iónico no proporcionan inhibición anódica para el Al 1050.

A diferencia de los otros dos pigmentos, no se observa ningún tipo de inhibición catódica en NaCl. Además, esta inhibición es insignificante tras 30 minutos de exposición en Na_2SO_4 (Figura 5.5). Sorprendentemente, esto indica una aceleración en la cinética de la ORR en presencia de Cl^- como agente agresivo, en lugar de un cierto grado de inhibición, mientras que en Na_2SO_4 como electrolito, los resultados obtenidos en cuanto a % de inhibición tras 1 día de exposición pueden ser debidos a la baja agresividad del electrolito, más que a la buena eficiencia inhibidora, ya que ésta se encuentra por debajo del porcentaje que muestra el extracto acuoso de cada uno de los otros dos pigmentos de intercambio iónico.

Por lo tanto, los resultados obtenidos con el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca son los más deficientes desde el punto de vista de inhibición frente a la corrosión, aunque con diferencias según el tipo de electrolito utilizado. La presencia de

calcio y de sílice en el extracto acuoso de este pigmento no aporta una significativa protección anticorrosiva del metal expuesto.

5.3.3 MECANISMO DE INHIBICIÓN.

La diferencia de las bentonitas frente a las HTs, además de la naturaleza de la carga que poseen sus láminas, radica en la presencia de dos capas de tetraedros de sílice englobando cada capa de octaedros de Al, Mg o Fe. El calcio en la estructura debe ubicarse principalmente en el espacio entre láminas, para compensar el exceso de carga negativa originada por la sustitución isomórfica del catión trivalente (Al^{3+}) por un catión divalente (Mg^{2+} o Fe^{2+}), opuesto a lo que ocurre en los compuestos HT. El fundamento en cuanto al mecanismo de intercambio iónico es el mismo para ambos pigmentos, aunque falta analizar si la liberación e inhibición del calcio es igual de protectora que la liberación e inhibición de los vanadatos.

El estudio superficial por XPS de los pigmentos en polvo mostraba que tanto el pigmento bentonita/Ca como el Si/Ca presentan silicio en forma de sílice, de acuerdo a sus valores energías de ligadura, muy similares (Tabla 4.21 y 4.15). Sin embargo, una vez realizado el análisis superficial del metal tras inmersión en el extracto acuoso del pigmento, para el pigmento bentonita/Ca se detectó SiO_2 en ambos electrolitos (Tabla 4.22 y 4.23), mientras que con Si/Ca se detectaron aluminosilicatos y silicatos de calcio, como se pudo comprobar por la diferente energía de ligadura obtenida en cada caso (Tabla 4.16 y 4.17). Esta diferencia entre sílice y silicatos parece ser la responsable de que haya inhibición en el caso del Si/Ca y no la haya para la bentonita/Ca. A raíz de esta diferencia surge la siguiente pregunta: ¿Por qué no hay presencia de silicatos con el pigmento bentonita/Ca? Todo parece indicar que la naturaleza de la sílice de partida, proveniente de cada tipo de pigmento, hace posible o no la formación de silicatos (o en mayor o menor medida) sobre la superficie metálica, y por lo tanto provocar un efecto beneficioso desde el punto de vista de la corrosión, inhibiendo dicho proceso. Mediante estudios de caracterización por FTIR se ha intentado caracterizar sin éxito la naturaleza de la sílice y silicatos.

Como conclusión de los resultados obtenidos en los dos electrolitos, se puede indicar que éstos no influyen en la naturaleza de los elementos detectados en la superficie metálica, aunque sí sobre la cantidad. El Si detectado se encuentra como SiO_2 , mientras que el Ca no parece formar ningún compuesto con el Si en ninguno de los casos. En general, el extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca no afecta

significativamente a la superficie metálica. Este hecho se confirma con la ausencia de inhibición en las curvas de polarización catódica y anódica obtenidas para aluminio con el extracto acuoso del pigmento como electrolito (Figuras 4.39, 4.40 y 4.41). En ellas no se observa ninguna variación en los valores de i_{corr} e i_L , excepto en la curva de polarización catódica en Na_2SO_4 , tras un día de inmersión, donde hay una disminución del valor de i_L con respecto del blanco, debido posiblemente más a otros factores que a un fenómeno de inhibición.

Por lo tanto, la capacidad de inhibición de este pigmento no se ha puesto de manifiesto en los ensayos llevados a cabo sobre aluminio con el extracto acuoso del pigmento, como muestra la Figura 5.5 en presencia de NaCl , donde se promueve la ORR en presencia del extracto acuoso de este pigmento. El papel inhibidor del Ca^{2+} en el mecanismo de actuación de este pigmento parece ser insuficiente para proteger la superficie metálica por sí solo, a pesar de que la concentración de Ca^{2+} presente tras el intercambio (Tabla 4.20) sería suficiente para actuar como agente inhibidor (Figura 5.8). Esta situación también se manifiesta por el mal comportamiento anticorrosivo que muestran las imprimaciones en un medio con Cl^- como agente agresivo (Figura 4.92), confirmando que el calcio liberado no es suficiente para impedir o reducir el proceso de corrosión.

El mecanismo de protección de este pigmento en un recubrimiento orgánico se limita a la capacidad de intercambio por la cual cationes agresivos puedan quedar atrapados evitando que alcancen la interfase metal/recubrimiento (como indica el bajo valor de C_{dl} para la imprimación bentonita/ Ca (15%) en la Figura 4.95 b)), por lo que no puede clasificarse como inhibidor anódico o catódico.

5.3.4 COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DEL SISTEMA METAL/RECUBRIMIENTO.

Parece evidente que un material pasivable protegido por una imprimación con pigmento de intercambio iónico, expuesto a una atmósfera industrial (con H^+ como principal agente agresivo), puede ser protegido por la capacidad de intercambio catiónico, acompañada de la liberación de Ca^{2+} a la interfase. En el caso de la bentonita/ Ca , el poder de protección parece radicar principalmente en la capacidad de retener cationes agresivos más que en el poder inhibidor del agente liberado, como ocurre en el ensayo Kesternich con las imprimaciones bentonita/ Ca (Figura 4.95), donde

la imprimación con 15% de pigmento anticorrosivo presenta los valores más bajos de C_{dl} .

La ineficiencia tanto del calcio liberado como de la sílice lixiviada, queda de manifiesto por el mal comportamiento anticorrosivo obtenido en el ensayo de niebla salina (Figura 4.92). Otros resultados observados de las tres imprimaciones que apoyan la afirmación anterior son los altos valores de C_{dl} y los bajos valores de R_{ct} , junto al alto grado de ampollamiento en el ensayo de condensación de humedad (Figura 4.90), debido a que en este ensayo no hay ningún agente agresivo catiónico que pueda ser retenido por el pigmento y por tanto suministrar protección anticorrosiva.

Debido al mal comportamiento general mostrado por las tres imprimaciones, resulta difícil diferenciar cual de ellas proporciona mayor protección anticorrosiva. Aunque en el ensayo Kesternich la imprimación bentonita/Ca (15%) presenta un buen comportamiento (Figura 4.95), los resultados del ensayo natural en la atmósfera de Avilés indican que ninguna de las tres imprimaciones parece mostrar una protección anticorrosiva superior a la de la imprimación control TiO_2 (25%) (Figura 4.97). Sin embargo, si se disminuye la agresividad de la atmósfera, la imprimación con mayor cantidad de pigmento (bentonita/Ca (15%)) muestra una mayor protección del metal, superior incluso a las imprimaciones control y referencia (Figura 4.96). Los ensayos de inmersión también reflejaron que la imprimación con 15% de pigmento mostraba los menores valores de C_{dl} (Figura 4.67), aunque al mismo tiempo presentaba los menores valores de R_{ct} (Figura 4.68).

Con toda esta información se puede intentar responder a la pregunta planteada en el apartado 5.2.4: ¿Qué es más importante, el poder de retención e intercambio o el efecto del inhibidor liberado? No parece haber una única respuesta, lo que invita a plantearse cuándo es más importante el intercambio iónico y cuándo el efecto del inhibidor. Sin duda alguna, ambos factores son muy importantes y dependiendo del contexto experimental diseñado y de los agentes agresivos presentes, el peso de uno u otro factor será mayor, aunque la sinergia de ambos conduciría a una protección anticorrosiva deseada.

6.- CONCLUSIONES

Las conclusiones generales obtenidas para cada uno de los pigmentos de intercambio iónico intentan resumir las aportaciones de este trabajo de investigación en cuanto al mecanismo de inhibición, y al comportamiento anticorrosivo de pinturas de imprimación en diferentes medios agresivos estudiados. Estos pigmentos se muestran como alternativas ecológicamente aceptables para la sustitución de compuestos hexavalentes de cromo, en función del ambiente agresivo donde vayan a estar expuestos.

a) HIDROTALCITA-VANADATO (HT-V).

- La especie V_1 parece ser la responsable de la inhibición. Por encima de un umbral de concentración de vanadatos, no se mejora la capacidad de inhibición.
- El poder de intercambio iónico del pigmento HT-V tiene una mayor importancia en un electrolito con iones Cl^- (NaCl) que con iones SO_4^{2-} (Na_2SO_4) como agentes agresivos, debido a una notable reducción de la agresividad del medio en la interfase al quedar atrapados iones Cl^- en el pigmento.
- La presencia de vanadatos en solución ayuda a la formación de productos de corrosión que dificultan la difusión de oxígeno a su través, proporcionando principalmente una inhibición de tipo catódica.
- Los recubrimientos formulados con el pigmento HT-V proporcionan una protección tanto activa como barrera sobre el sustrato metálico.
- La protección anticorrosiva de las imprimaciones es mayor en un medio con Cl^- que en un medio con SO_2 , siendo la imprimación HT-V (10%) la que proporciona mejores resultados.

b) SÍLICE/CALCIO (Si/Ca).

- El poder de intercambio y la concentración de calcio liberada en ambos electrolitos podría ser suficiente para ejercer un efecto inhibitor, aunque la presencia de silicatos parece ser más determinante que la de calcio.
- La presencia de silicatos en solución ayuda a la formación de una capa de aluminosilicatos que dificultan la difusión de oxígeno a su través, proporcionando principalmente una inhibición de tipo catódica en su mecanismo de actuación.

- Los recubrimientos formulados con el pigmento Si/Ca proporcionan una protección activa sobre el sustrato metálico, especialmente en un medio con SO₂ y H⁺ como agentes agresivos, frente a un medio con Cl⁻.
- Las imprimaciones Si/Ca (5 y 10%) son la que proporcionan mejores resultados, mientras que la imprimación Si/Ca (15%) muestra muy mal comportamiento anticorrosivo en todos los ensayos.

c) BENTONITA CÁLCICA (Bentonita/Ca).

- Las soluciones del extracto acuoso del pigmento bentonita/Ca no muestran ningún efecto inhibitor sobre el metal desnudo. Una vez que el pigmento se encuentra en un recubrimiento orgánico, la protección anticorrosiva aportada se debe fundamentalmente a la capacidad de retener cationes agresivos.
- Ninguna de las tres imprimaciones bentonita/Ca presenta un buen comportamiento anticorrosivo, y únicamente la imprimación bentonita/Ca (15%) muestra protección en una atmósfera de baja agresividad como la de Madrid.

7.- PROBLEMÁTICA

PENDIENTE

Las conclusiones obtenidas en este trabajo han permitido responder a algunas de las preguntas planteadas sobre los pigmentos de intercambio iónico y sobre su mecanismo de actuación formando parte de un recubrimiento orgánico. Asimismo, la información obtenida ha permitido conocer mejor cómo se comportan estos pigmentos desde el punto de vista anticorrosivo ante diferentes medios agresivos.

Sin embargo, el desarrollo de la investigación ha planteado nuevos retos en cuanto a la aplicabilidad de los pigmentos de intercambio iónico en el campo de la corrosión y ha dejado en el aire preguntas en varios ámbitos (electroquímicos y de caracterización fundamentalmente) que podrían ser interesantes de resolver en el futuro:

- I. Comprender mejor su mecanismo de actuación mediante un estudio de caracterización en mayor profundidad de los compuestos formados sobre la superficie metálica tras la exposición al extracto acuoso de cada pigmento.
- II. Realizar síntesis de compuestos de intercambio iónico con la incorporación de diferentes inhibidores de la corrosión, tanto orgánicos como inorgánicos, e incorporarlos en una formulación de recubrimientos orgánicos, para posibilitar una protección específica en función del tipo de metal.
- III. Aprovechar la sinergia de distintos pigmentos mediante la formulación de recubrimientos orgánicos incluyendo varios tipos de inhibidores de intercambio iónico (aniónicos y catiónicos), favoreciendo así una protección efectiva del sistema metal/recubrimiento frente a iones agresivos de diferentes cargas eléctricas, gracias a la complementariedad de los pigmentos.
- IV. Seleccionar las imprimaciones con mejor comportamiento anticorrosivo para cada pigmento, para poder realizar diferentes estudios:
 - Evaluación de sistemas de pintura mediante la aplicación de un recubrimiento de acabado (“topcoat”) sobre la imprimación.
 - Estudios de deslaminación del recubrimiento orgánico utilizando técnicas electroquímicas avanzadas, como la Sonda Kelvin de Barrido (SKP).
- V. Estudiar la protección anticorrosiva mediante la formulación de recubrimientos orgánicos con pigmentos de intercambio iónico combinados con polímeros con propiedades autocurativas (“self-healing”). Ello puede abrir un abanico de posibilidades en el campo de los recubrimientos orgánicos para proteger tanto metales pasivables como no pasivables.

- VI. Evaluar la variación del área activa en metales protegidos con recubrimientos orgánicos, así como su optimización, e intentar discriminar entre valores de área activa y el área deslaminada de la interfase metal/recubrimiento. Ambos parámetros son interesantes en el estudio de sistemas metal/recubrimiento combinando la técnica de EIS con otras técnicas de caracterización y/o electroquímicas avanzadas.

8. - BIBLIOGRAFÍA

1. Morcillo, M. and E. Almeida, *Corrosión Atmosférica del Aluminio*, en *Corrosión y Protección de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica*, M. Morcillo, et al., Editors. 1998, CYTED: Madrid. p. 591.
2. Morcillo, M., *Protección del Aluminio en la Atmósfera mediante Recubrimientos de Pintura*, en *Corrosión y Protección de Metales en las Atmosferas de Iberoamérica*, M. Morcillo, et al., Editors. 2002, CYTED: Madrid. p. 293.
3. Szklarska-Smialowska, Z., *Pitting corrosion of aluminum*. Corrosion Science, 1999. **41**(9): p. 1743-1767.
4. Galvele, J.R., *Transport Processes in Passivity Breakdown .2. Full Hydrolysis of the Metal-Ions*. Corrosion Science, 1981. **21**(8): p. 551-579.
5. Thompson, G.E., P.E. Doherty, and G.C. Wood, *Observations of flaws on preconditioned aluminum surfaces*. Journal of The Electrochemical Society, 1982. **129**(7): p. 1515-1517.
6. Janikczachor, M., G.C. Wood, and G.E. Thompson, *Assessment of the processes leading to pit nucleation*. British Corrosion Journal, 1980. **15**(4): p. 154-161.
7. Bierwagen, G.P., *Reflections on corrosion control by organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1996. **28**(1): p. 43-48.
8. ISO-4618:2006, *Paints and varnishes - Terms and definitions*. 2006.
9. Bierwagen, G.P. and D.E. Tallman, *Choice and measurement of crucial aircraft coatings system properties*. Progress in Organic Coatings, 2001. **41**(4): p. 201-216.
10. Morcillo, M., *Hacia un mejor conocimiento del sistema metal-pintura. Problemática y tendencias*, en *Nuevas Tendencias. Corrosión y Protección Metálicas*, S. Feliu and M.C. Andrade, Editors. 1991, CSIC: Madrid.
11. Morcillo, M., *Los recubrimientos de pintura como protección anticorrosiva*, en *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*, J.A. González Fernández, Editor. 1984, CSIC: Madrid.
12. Corti, H., et al., *Permeability of epoxy coal-tar films*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association, 1978. **61**(3): p. 75-78.
13. Guruviah, S., *Relationship between permeation of oxygen and water through paint films and corrosion of painted mild steel*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association, 1970. **53**(8): p. 669-679.
14. Carneiro, C., et al., *Permeability of paint films towards chloride ion*. JCT Research, 2006. **3**(2): p. 159-162.
15. Funke, W., *Corrosion tests for organic coatings - review of their usefulness and limitations*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association, 1979. **62**(2): p. 63-67.
16. Feliu, S. and M. Morcillo, *Corrosión y protección de los metales en la atmósfera*, ed. S.A. Ediciones Bellaterra. 1982, Barcelona.
17. Bierwagen, G.P., *Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings*. Journal of Coatings Technology, 1992. **64**(806): p. 71-75.
18. Galván, J.C., *Estudio de la Capacidad Anticorrosiva de las Películas de Pintura mediante Técnicas Electroquímicas*. 1987, Universidad Complutense de Madrid: Madrid. p. 197.
19. Brasher, D.M. and A.H. Kingsbury, *Electrochemical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. I - Comparison Between Capacitance and*

- gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake*. Journal of Applied Chemistry, 1954. **4**: p. 62-72.
20. Cartledge, G.H., *The Passivation of Iron in the Presence of Pertechetate and Chromate Ions*. Journal of The Electrochemical Society, 1966. **113**(4): p. 328-333.
21. Kendig, M.W. and R.G. Buchheit, *Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings*. Corrosion, 2003. **59**(5): p. 379-400.
22. Sehgal, A., et al., *Pit growth study in Al alloys by the foil penetration technique*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(1): p. 140-148.
23. Sinko, J., *Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2001. **42**(3-4): p. 267-282.
24. Pallos, G. and G. Wallwork, *Inhibition of pitting corrosion of mild-steel in neutral solutions*. Corrosion, 1982. **38**(6): p. 305-313.
25. Katz, S.A. and H. Salem, *The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation - a review*. Journal of Applied Toxicology, 1993. **13**(3): p. 217-224.
26. Langard, S. and T. Norseth, *Cohort study of bronchial carcinomas in workers producing chromate pigments*. British Journal of Industrial Medicine, 1975. **32**(1): p. 62-65.
27. Marqués, F. and P.R. Sanz, *Cromo: Aspectos clínico - toxicológicos*. 1992, Madrid: Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo.
28. Kapil, V., *Chromium Toxicity*. U. S. Department of Health and Human Services, 1990.
29. Trabelsi, W., et al., *The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates*. Surface & Coatings Technology, 2006. **200**(14-15): p. 4240-4250.
30. Dufek, E.J. and D.A. Buttry, *Inhibition of O₂ reduction on AA2024-T3 using a Zr(IV)-Octadecyl phosphonate coating system*. Electrochemical and Solid State Letters, 2008. **11**(2): p. C9-C12.
31. Breslin, C.B. and M. Geary, *Influence of rare-earth metal passivation treatments on the dissolution of tin-zinc coatings*. Corrosion, 1998. **54**(12): p. 964-971.
32. Buchheit, R.G., et al., *Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings*. Corrosion, 2002. **58**(1): p. 3-14.
33. Onofre-Bustamante, E., et al., *Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of AISI-1010 commercial carbon steel*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. **13**(11): p. 1785-1799.
34. Trabelsi, W., et al., *Electrochemical assessment of the self-healing properties of Ce-doped silane solutions for the pre-treatment of galvanised steel substrates*. Progress in Organic Coatings, 2005. **54**(4): p. 276-284.
35. Svoboda, M. and J. Mleziva, *Properties of coatings determined by anticorrosive pigments*. Progress in Organic Coatings, 1984. **12**(3): p. 251-297.
36. Cook, R.L. and S.R. Taylor, *Pigment-derived inhibitors for aluminum alloy 2024-T3*. Corrosion, 2000. **56**(3): p. 321-333.
37. Rammelt, U. and G. Reinhard, *Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 1994. **24**(1-4): p. 309-322.

38. Armstrong, R.D. and S. Zhou, *The corrosion inhibition of iron by silicate related materials*. Corrosion Science, 1988. **28**(12): p. 1177-1181.
39. Deflorian, F., L. Fedrizzi, and S. Rossi, *Effects of mechanical deformation on the protection properties of coil coating products*. Corrosion Science, 2000. **42**(7): p. 1283-1301.
40. Fletcher, T., *Pitture e Vernici*, 1988. **64**(1): p. 29.
41. Fletcher, T., *Ion exchange pigments for anticorrosive coatings*. European Coatings Journal, 1991. **9**: p. 553-563.
42. Goldie, B.P.F., *Novel Corrosion Inhibitors*. Paint Resin, 1985. **1**: p. 16.
43. Goldie, B.P.F., *Calcium Exchanged Silica Anti-Corrosion Pigment - A Review*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association, 1988. **71**(9): p. 257.
44. Goldie, B.P.F., *Protect. Coat. Eur.*, 2001. **8**(12): p. 26.
45. Howard, R.L., et al., *Inhibition of cut edge corrosion of coil-coated architectural cladding*. Progress in Organic Coatings, 1999. **37**(1-2): p. 83-90.
46. Romagnoli, R., M.C. Deya, and B. del Amo, *The mechanism of the anticorrosive action of calcium-exchanged silica*. Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions, 2003. **86**(2): p. 135-141.
47. Tamizawa, Y. and T. Suzuki, *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995. **91**: p. 3499.
48. Vasconcelos, L.W., et al., *Inhibitory properties of calcium exchanged silica epoxy paintings*. Corrosion Science, 2001. **43**(12): p. 2291-2303.
49. Zin, I.M., S.B. Lyon, and V.I. Pokhmurskii, *Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture*. Corrosion Science, 2003. **45**(4): p. 777-788.
50. Zubielewicz, M. and W. Gnot, *Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings*. Progress in Organic Coatings, 2004. **49**(4): p. 358-371.
51. Buchheit, R.G., et al., *Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2003. **47**(3-4): p. 174-182.
52. Leggat, R.B., et al., *Performance of hydrotalcite conversion treatments on AA2024-T3 when used in a coating system*. Corrosion, 2002. **58**(4): p. 322-328.
53. Zhang, W. and R.G. Buchheit, *Hydrotalcite coating formation on Al-Cu-Mg alloys from oxidizing bath chemistries*. Corrosion, 2002. **58**(7): p. 591-600.
54. Zheludkevich, M.L., et al., *Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor*. Corrosion Science, 2010. **52**(2): p. 602-611.
55. Bohm, S., et al., *Novel environment friendly corrosion inhibitor pigments based on naturally occurring clay minerals*. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 2001. **52**(12): p. 896-903.
56. Williams, G., H.N. McMurray, and M.J. Loveridge, *Inhibition of corrosion-driven organic coating disbondment on galvanised steel by smart release group II and Zn(II)-exchanged bentonite pigments*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(5): p. 1740-1748.
57. Miyata, S., *Syntheses of hydrotalcite-like compounds and their Structures and physicochemical properties .1. Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4$, $NI_2P-Al^{3+}-Cl$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl$* . Clays and Clay Minerals, 1975. **23**(5): p. 369-&.

58. Miyata, S., *Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.
59. Rennemann, F. www.rennemann.de.
60. Hintze-Bruening, H., A.-L. Troutier-Thuilliez, and F. Leroux, *Layered particle-based polymer composites for coatings: Part II--Stone chip resistant automotive coatings*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**(2-3): p. 193-204.
61. Kooli, F. and W. Jones, *Direct synthesis of polyoxovanadate-pillared layered double hydroxides*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(25): p. 6237-6238.
62. Kooli, F., V. Rives, and M.A. Ulibarri, *Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition-metal cations in the layers.2.Samples containing magnesium-chromium and nickel-chromium*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(21): p. 5122-5128.
63. Kooli, F., V. Rives, and M.A. Ulibarri, *Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition-metal cations in the layers.1.Samples containing nickel-aluminum prepared by anionic-exchange and reconstruction*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(21): p. 5114-5121.
64. Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays. Preparation, properties and applications* Catalysis today, 1991. **11**(2): p. 173-301.
65. Hernandez-Moreno, M.J., et al., *IR characteristics of hydrotalcite-like compounds*. Physics and Chemistry of Minerals, 1985. **12**(1): p. 34-38.
66. Serna, C.J., J.L. Rendon, and J.E. Iglesias, *Crystal-Chemical Study of Layered $[Al_2Li(OH)_6]+X\cdot nH_2O$* . Clays and Clay Minerals, 1982. **30**(3): p. 180-184.
67. Kang, M.R., et al., *Layered Double Hydroxide and its Anion Exchange Capacity*. Journal of Materials Online, 2005. **1**: p. 1-13.
68. Buchheit, R.G., M.D. Bode, and G.E. Stoner, *Corrosion-resistant, chromate-free talc coatings for aluminum*. Corrosion, 1994. **50**(3): p. 205-214.
69. Braterman, P.S. and Z.P. Xu, *Layered Double Hydroxides (LDHs)*, en *Handbook of Layered Materials*, S.M. Auerbach, K.A. Carrado, and P.K. Dutta, Editors. 2004, Marcel Dekker, Inc.: New York. p. 373-474.
70. Miyata, S. and T. Kumura, *Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties*. Chemistry Letters, 1973(8): p. 843-848.
71. Costantino, U., et al., *Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **107**(1-2): p. 149-160.
72. Álvarez-Ayuso, E. and H.W. Nugteren, *Emission reduction of aluminium anodising industry by production of -hydrotalcite-type compound*. Chemosphere, 2006. **62**(1): p. 155-162.
73. Terry, P.A., *Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite*. Chemosphere, 2004. **57**(7): p. 541-546.
74. Othman, M.R., N.M. Rasid, and W.J.N. Fernando, *Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(5): p. 1555-1560.
75. Troutier-Thuilliez, A.-L., et al., *Layered particle-based polymer composites for coatings: Part I. Evaluation of layered double hydroxides*. Progress in Organic Coatings, 2009. **64**(2-3): p. 182-192.

76. Wong, F. and R.G. Buchheit, *Utilizing the structural memory effect of layered double hydroxides for sensing water uptake in organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2004. **51**(2): p. 91-102.
77. Leggat, R.B., S.A. Taylor, and S.R. Taylor, *Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: I. Correlation with wettability and electrokinetic measurements*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **210**(1): p. 69-81.
78. Leggat, R.B., S.A. Taylor, and S.R. Taylor, *Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: II. Surface modification with ionic surfactants*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **210**(1): p. 83-94.
79. Kendig, M. and M. Hon, *A hydrotalcite-like pigment containing an organic anion corrosion inhibitor*. Electrochemical and Solid State Letters, 2005. **8**(3): p. B10-B11.
80. Poznyak, S.K., et al., *Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009. **1**(10): p. 2353-2362.
81. McMurray, H.N. and G. Williams, *Inhibition of filiform corrosion on organic-coated aluminum alloy by hydrotalcite-like anion-exchange pigments*. Corrosion, 2004. **60**(3): p. 219-228.
82. Williams, G. and H.N. McMurray, *Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments*. Electrochemical and Solid State Letters, 2003. **6**(3): p. B9-B11.
83. Williams, G. and H.N. McMurray, *Inhibition of filiform corrosion on polymer coated AA2024-T3 by hydrotalcite-like pigments incorporating organic anions*. Electrochemical and Solid State Letters, 2004. **7**(5): p. B13-B15.
84. Álvarez, D., et al., *Characterization of hybrid sol-gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys*. Progress in Organic Coatings, 2010. **67**(2): p. 152-160.
85. Lin, J.K. and J.Y. Uan, *Formation of Mg,Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous HCO₃⁻/CO₃²⁻ and corresponding protection against corrosion by the coating*. Corrosion Science, 2009. **51**(5): p. 1181-1188.
86. Yu, X., et al., *One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection*. Solid State Sciences, 2009. **11**(2): p. 376-381.
87. Zhang, F., et al., *Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection*. Chemical Engineering Journal, 2008. **141**(1-3): p. 362-367.
88. Wang, J., et al., *Hydrotalcite conversion coating on Mg alloy and its corrosion resistance*. Journal of Alloys and Compounds, 2010. **494**(1-2): p. 271-274.
89. Lin, J.K., C.L. Hsia, and J.Y. Uan, *Characterization of Mg,Al-hydrotalcite conversion film on Mg alloy and Cl⁻ and CO₃²⁻ anion-exchangeability of the film in a corrosive environment*. Scripta Materialia, 2007. **56**(11): p. 927-930.
90. Buchheit, R.G. and H. Guan, *Formation and characteristics of Al-Zn hydrotalcite coatings on galvanized steel*. JCT Research, 2004. **1**(4): p. 277-290.
91. Zhang, F., et al., *Corrosion Resistance of Superhydrophobic Layered Double Hydroxide Films on Aluminum*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(13): p. 2466-2469.

92. Guo, X.X., et al., *One-Step Hydrothermal Crystallization of a Layered Double Hydroxide/Alumina Bilayer Film on Aluminum and Its Corrosion Resistance Properties*. Langmuir, 2009. **25**(17): p. 9894-9897.
93. Chico, B., et al., *Anticorrosive behaviour of alkyd paints formulated with ion-exchange pigments*. Progress in Organic Coatings, 2008. **61**(2-4): p. 283-290.
94. Mahajanam, S.P.V. and R.G. Buchheit, *Characterization of inhibitor release from Zn-Al-[V10O28](6-) hydrotalcite pigments and corrosion protection from hydrotalcite-pigmented epoxy coatings*. Corrosion, 2008. **64**(3): p. 230-240.
95. Flick, E.W., *Corrosion Inhibitors - An Industrial Guide*. 2nd ed. 1993: William Andrew Publishing/Noyes.
96. Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*. 2nd ed. 1997, London: Tomas Telford.
97. Chen, J.J., et al., *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1499-1519.
98. Glasser, F.P., E.E. Lachowski, and D.E. Macphee, *Compositional model for calcium silicate hydrate (c-s-h) gels, their solubilities, and free-energies of formation*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(7): p. 481-485.
99. Kent, D.J., T.E. Fletcher, and N. Wings, *Advanced Silica Gel Products for Gloss Reduction and Corrosion Protection*, P.a.C. Industry, Editor. 2005.
100. Loveridge, M.J., H.N. McMurray, and D.A. Worsley, *Chrome free pigments for corrosion protection in coil coated galvanised steels*. Corrosion Engineering Science and Technology, 2006. **41**(3): p. 240-248.
101. Amirudin, A., et al., *Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 1995. **25**(4): p. 339-355.
102. Zin, I.M., et al., *Model electrochemical cell study of cut-edge corrosion inhibition on coil-coated steel sheet by chromate-, phosphate-, and calcium-containing pigments*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(8): p. B293-B298.
103. Pokhmurs'kyi, V.I., et al., *Synergistic effect of phosphate and calcium-containing pigments on the corrosion resistance of galvanized steel*. Materials Science, 2003. **39**(2): p. 153-160.
104. Fletcher, T., *Ion-exchanged silicas as alternatives to strontium chromate in coil coating primer*. Polymers Paint Colour Journal, 1992. **182**: p. 144.
105. Fletcher, T. and R. Montuschi, *Ion-exchange anti-corrosive pigments*. Pitture e Vernici, 1990(1): p. 13 - 32.
106. Amirudin, A. and D. Thierry, *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin*. British Corrosion Journal, 1995. **30**(2): p. 128-134.
107. Zin, I.M., et al., *Inhibition of steel and galvanised steel corrosion by zinc and calcium ions in the presence of phosphate*. Corrosion Engineering Science and Technology, 2004. **39**(2): p. 167-173.
108. Zin, I.M., et al., *Protective action of phosphate and calcium-containing pigments under the conditions of the stress corrosion fracture of steels*. Materials Science, 2004. **40**(5): p. 605-610.
109. Zin, I.M., et al., *Specific features of the corrosion inhibition of an aluminum alloy by a nonchromate pigment mixture*. Materials Science, 2008. **44**(5): p. 638-645.

110. Pokhmurs'kyi, V.I., et al., *Surface Films on Zinc-Plated Steel Formed on Holding in Aqueous Extracts of Anticorrosion Pigments*. Materials Science, 2003. **39**(4): p. 511-516.
111. Pokhmurs'kyi, V.I., et al., *Specific features of the anticorrosive action of a mixture of nontoxic pigments in an epoxy coating on steel*. Materials Science, 2001. **37**(1): p. 123-127.
112. Zin, I.M., S.B. Lyon, and A. Hussain, *Under-film corrosion of epoxy-coated galvanised steel - An EIS and SVET study of the effect of inhibition at defects*. Progress in Organic Coatings, 2005. **52**(2): p. 126-135.
113. Pokhmurs'kyi, V.I., I.M. Zin, and S.B. Lyon, *Inhibition of corrosion by a mixture of nonchromate pigments in organic coatings on galvanized steel*. Materials Science, 2004. **40**(3): p. 383-390.
114. Bernal, I., et al., *Análisis próximo de arcillas para cerámica*. Revista Academia Colombiana Cienc., 2003. **27**(105): p. 569-578.
115. Emilia García Romero, M.S.B., *Las Arcillas: Propiedades y Usos*, Universidad Complutense de Madrid y Universidad Salamanca.
116. Pinnavaia, T.J., *Intercalated clay catalysts*. Science, 1983. **220**(4595): p. 365-371.
117. van Olphen, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* 2nd ed. 1977, New York: Wiley.
118. Grim, R.E., *Clay Mineralogy*. 1968, New York: McGraw-Hill.
119. Brown, G., *X-Ray Identification and Crystal Structures of Cla. Minerals*. 1980, London: Mineralogical Society.
120. Solomon, D.H. and D.G. Hawthorne, *Chemistry of Pigments and Fillers*. 1983, New York: Wiley. 1-50.
121. Adams, J.M., et al., *Selective chemical conversions using sheet silicate intercalates - low-temperature addition of water to 1-alkenes*. Journal of Catalysis, 1979. **58**(2): p. 238-252.
122. Gârea, S.-A. and H. Iovu, *New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite*. Progress in Organic Coatings, 2006. **56**(4): p. 319-326.
123. Kowalczyk, K. and T. Szychaj, *Epoxy coatings with modified montmorillonites*. Progress in Organic Coatings, 2008. **62**(4): p. 425-429.
124. Hang, T.T.X., et al., *Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay*. Surface & Coatings Technology, 2007. **201**(16-17): p. 7408-7415.
125. Hosseini, M.G., et al., *Effect of polypyrrole-montmorillonite nanocomposites powder addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000*. Progress in Organic Coatings, 2009. **66**(3): p. 321-327.
126. Nematollahi, M., et al., *Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating*. Corrosion Science, 2010. **52**(5): p. 1809-1817.
127. McMurray, H.N., et al., *Inhibitor pretreatment synergies demonstrated using a scanning Kelvin probe technique*. Corrosion Engineering Science and Technology, 2003. **38**(2): p. 112-118.
128. Williams, G., H.N. McMurray, and D.A. Worsley, *Cerium(III) inhibition of corrosion-driven organic coating delamination studied using a scanning kelvin*

- probe technique* (vol 149, pg B154, 2002). Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(6): p. L4.
129. Williams, G., H.N. McMurray, and D.A. Worsley, *Cerium(III) inhibition of corrosion-driven organic coating delamination studied using a scanning Kelvin probe technique*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(4): p. B154-B162.
130. Williams, G. and H.N. McMurray, *The inhibition of corrosion-driven coating delamination on iron by novel cation-exchange pigments studied using the scanning Kelvin probe technique*, en *Corrosion Science: A Retrospective and Current Status in Honor of Robert P Frankenthal*, G.S. Frankel, et al., Editors. 2002, Electrochemical Society Inc: Pennington. p. 453-463.
131. González Fernández, J.A., *Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. 1989, Madrid: CSIC. 524.
132. Bohm, S., et al., *Kinetic and mechanistic studies of rare earth-rich protective film formation using in situ ellipsometry*. Journal of The Electrochemical Society, 2000. **147**(9): p. 3286-3293.
133. Hinton, B.R.W., D.R. Arnott, and N.E. Ryan, *The inhibition of aluminum-alloy corrosion by cerous cations*. Metals Forum, 1984. **7**(4): p. 211-217.
134. Poindexter, J.D., *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*. ASM Handbook. Vol. 13A. 2003: ASM International.
135. Aramaki, K., *Preparation of self-healing protective films on a zinc electrode treated in a cerium(III) nitrate solution and modified with sodium phosphate and cerium(III) nitrate*. Corrosion Science, 2004. **46**(6): p. 1565-1579.
136. Iannuzzi, M., J. Kovac, and G.S. Frankel, *A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(12): p. 4032-4042.
137. Ralston, K.D., et al., *Corrosion inhibition of aluminum alloy 2024-T3 by aqueous vanadium species*. Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(7): p. C350-C359.
138. Iannuzzi, M., T. Young, and G.S. Frankel, *Aluminum alloy corrosion inhibition by vanadates*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(12): p. B533-B541.
139. Ralston, K.D., T.L. Young, and R.G. Buchheit, *Electrochemical Evaluation of Constituent Intermetallics in Aluminum Alloy 2024-T3 Exposed to Aqueous Vanadate Inhibitors*. Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(4): p. C135-C146.
140. Iannuzzi, M. and G.S. Frankel, *Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates*. Corrosion Science, 2007. **49**(5): p. 2371-2391.
141. Iannuzzi, M. and G.S. Frankel, *Inhibition of Aluminum Alloy 2024 Corrosion by Vanadates: An In Situ Atomic Force Microscopy Scratching Investigation*. Corrosion, 2007. **63**(7): p. 672-688.
142. Livage, J., *Sol-gel chemistry and electrochemical properties of vanadium oxide gels*. Solid State Ionics, 1996. **86-88**(Part 2): p. 935-942.
143. Andersson, I., et al., *Speciation in vanadium bioinorganic systems 6. Speciation study of aqueous peroxovanadates, including complexes with imidazole*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2000. **80**: p. 51-58.
144. Bacon, R.C., J.J. Smith, and F.M. Rugg, *Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals*. Industrial and Engineering Chemistry, 1948. **40**: p. 161-167.

145. ISO 787-10, *General methods of test for pigments and extenders -- Part 10: Determination of density -- Pyknometer method*. 1993: Geneve.
146. Nicodemo, L., et al., *Water and oxygen-transport as performance parameters of paint films*. Journal of Membrane Science, 1990. **52**(3): p. 393-403.
147. Cottis, R.A., Turgoose, S. and Neuman, R., *Corrosion Testing Made Easy: Impedance and Noise Analysis*, ed. B.C. Syrett. 1999, Houston, TX: Nace International.
148. Feliu, S., J.C. Galván, and M. Morcillo, *An interpretation of electrical impedance diagrams for painted galvanized steel*. Progress in Organic Coatings, 1989. **17**(2): p. 143-153.
149. Feliu, S., J.C. Galván, and M. Morcillo, *The charge transfer reaction in Nyquist diagrams of painted steel*. Corrosion Science, 1990. **30**(10): p. 989-998.
150. Galván, J.C., S. Feliu, and M. Morcillo, *Reproducibility of electrical impedance data for a metal/paint system*. Progress in Organic Coatings, 1989. **17**(2): p. 135-142.
151. Kendig, M. and J. Scully, *Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals*. Corrosion, 1990. **46**(1): p. 22-29.
152. Hsu, C.H. and F. Mansfeld, *Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter Y-0 into a capacitance*. Corrosion, 2001. **57**(9): p. 747-748.
153. Bastidas, J.M., et al., *A study on the stability of AISI 316L stainless steel pitting corrosion through its transfer function*. Corrosion Science, 2001. **43**(2): p. 269-281.
154. Rammelt, U. and G. Reinhard, *On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes*. Electrochimica Acta, 1990. **35**(6): p. 1045-1049.
155. Jorcin, J.B., et al., *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(8-9): p. 1473-1479.
156. Zoltowski, P., *On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998. **443**(1): p. 149-154.
157. Brug, G.J., et al., *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1984. **176**(1-2): p. 275-295.
158. ISO-9223, *Corrosion of metals and alloys -- Corrosivity of atmospheres -- Classification*. 1992, Geneve.
159. ISO-6270-1, *Paints and varnishes -- Determination of resistance to humidity -- Part 1: Continuous condensation*. 1998, Geneve.
160. ISO-9227, *Corrosion tests in artificial atmospheres -- Salt spray tests*. 2006, Geneve.
161. ISO-3231, *Paints and varnishes -- Determination of resistance to humid atmospheres containing sulfur dioxide*. 1993, Geneve.
162. *Metals Handbook. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials*. Vol. 2. 1990: ASM International.
163. *Metallography and microstructures*. 9th ed. Metals Handbook, ed. A.S.f. Metals. Vol. 9. 1985, Ohio. 775.

164. Birbilis, N. and R.G. Buchheit, *Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys - An experimental survey and discussion*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(4): p. B140-B151.
165. Seri, O. and K. Furumata, *Effect of Al-Fe-Si intermetallic compound phases on initiation and propagation of pitting attacks for aluminum 1100*. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 2002. **53**(2): p. 111-120.
166. Gambina, F., *Corrosion Resistance Characterization of Coating Systems Used to Protect Aluminum Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy and Artificial Neural Networks*, in *The Ohio State University*. 2010, The Ohio State University: Columbus, Ohio. p. 176.
167. Aureliano, M. and R.M.C. Gandara, *Decavanadate effects in biological systems*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005. **99**(5): p. 979-985.
168. Crans, D.C., M. MahroofTahir, and A.D. Keramidas, *Vanadium chemistry and biochemistry of relevance for use of vanadium compounds as antidiabetic agents*. Molecular and Cellular Biochemistry, 1995. **153**(1-2): p. 17-24.
169. Amado, A.M., et al., *Combined raman and V-51 NMR spectroscopic study of vanadium (V) oligomerization in aqueous alkaline-solutions*. Journal of Raman Spectroscopy, 1993. **24**(10): p. 699-703.
170. Costantino, U., et al., *Anion exchange of methyl orange into Zn-Al synthetic hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained*. Langmuir, 1999. **15**(13): p. 4454-4460.
171. Tyner, K.M., S.R. Schiffman, and E.P. Giannelis, *Nanobiohybrids as delivery vehicles for camptothecin*. Journal of Controlled Release, 2004. **95**(3): p. 501-514.
172. Xu, Z.P., et al., *Dispersion and size control of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solutions*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(34): p. 16923-16929.
173. Yang, F., et al., *Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: The effect of salt on emulsion formation and stability*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **302**: p. 159-169.
174. Lagaly, G., O. Mecking, and D. Penner, *Colloidal magnesium aluminum hydroxide and heterocoagulation with a clay mineral. I. Properties of colloidal magnesium aluminum hydroxide*. Colloid and Polymer Science, 2001. **279**(11): p. 1090-1096.
175. Feng, Y.J., et al., *Selective anion-exchange properties of second-stage layered double hydroxide heterostructures*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(18): p. 4312-4318.
176. Roeffaers, M.B.J., et al., *In situ space- and time-resolved sorption kinetics of anionic dyes on individual LDH crystals*. Chemphyschem, 2005. **6**(11): p. 2295-2299.
177. Stypula, B. and J. Stoch, *The characterization of passive films on chromium electrodes by XPS*. Corrosion Science, 1994. **36**(12): p. 2159-2167.
178. Wagner, C.D., et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. 1997: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division.
179. Briggs, D. and M.P. Seah, *Practical surface analysis*. 2 ed. Vol. 1. 1993: John Wiley & Sons.
180. Nefedov, V.I., et al., *Simple and coordination compounds. An X-ray photoelectron spectroscopic study of certain oxides*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1975. **20**: p. 2307-2314.

181. Le, Q.T., Chtaïb, M., Pireaux, J.J. and Caudano, R., *Caractérisation de l'interface Mylar/Al par analyses angulaires en spectroscopie de photoélectron ESCA*. Le Vide - Les Couches Minces, 1991. **Supplément au n° 258** p. 86-88.
182. Barr, T.L., *The nature of the relative bonding chemistry in zeolites: An XPS study*. Zeolites, 1990. **10**(8): p. 760-765.
183. Liao, H.M., Sodhi, R.N.S. and Coyle, T.W., *Surface Composition of AlN Powders Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Bremsstrahlung-Excited Auger Electron Spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1993. **11**(5): p. 2681-2686.
184. Wagner, C.D., et al., *Auger and Photoelectron Line Energy Relationships in Aluminium-Oxygen and Silicon Oxygen Compounds*. J. Vac. Sci. Technol., 1982. **21**(4): p. 933-944.
185. Barrie, A. and F.J. Street, *An Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Study of Sodium Metal and Sodium Oxide*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1975. **7**: p. 1-31.
186. Hammond, J.S., et al., *The application of X-ray photoelectron-spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion*. Corrosion Science, 1981. **21**(3): p. 239-253.
187. Bou, M., et al., *Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS*. Applied Surface Science, 1991. **47**(2): p. 149-161.
188. Sarapatka, T.J., *XPS-XAES study of charge transfers at Ni/Al₂O₃/Al systems*. Chemical Physics Letters, 1993. **212**(1-2): p. 37-42.
189. Bose, O., et al., *C 1s and Au 4f(7/2) referenced XPS binding energy data obtained with different aluminium oxides, -hydroxides and -fluorides*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1997. **358**(1-2): p. 175-179.
190. Rotole, J.A. and P.M.A. Sherwood, *Boehmite (gamma-AlOOH) by XPS*. Surface Science Spectra, 1998. **5**(1): p. 53-59.
191. Sherwood, P.M.A., *Introduction to Studies of Aluminum and its Compounds by XPS*. Surface Science Spectra, 1998. **5**(1): p. 1-3.
192. Barr, T.L., *An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals*. The Journal of Physical Chemistry, 1978. **82**(16): p. 1801-1810.
193. Hopfengärtner, G., et al., *XPS studies of oxidic model catalysts: Internal standards and oxidation numbers*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1993. **63**(2): p. 91-116.
194. Nefedov, V.I., et al., *Comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron-spectroscopy*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1977. **10**(2): p. 121-124.
195. Clayton, C.R. and Y.C. Lu, *A bipolar model of the passivity of stainless-steel - the role of mo addition*. Journal of The Electrochemical Society, 1986. **133**(12): p. 2465-2473.
196. Merritt, K., et al., *XPS ANALYSIS OF 316-LVM CORRODED IN SERUM AND SALINE*. Biomaterials Medical Devices and Artificial Organs, 1983. **11**(1): p. 115-124.
197. Barr, T.L., *Recent advances in X-Ray Photoelectron Spectroscopy studies of oxides*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1991. **9**(3): p. 1973-1805.
198. Mustin, C., et al., *Spatial distribution of iron and sulphure species on the surface of pyrite*. Applied Surface Science, 1993. **68**: p. 147-158.

199. Vega, J.M., *Pigmentos de intercambio iónico: caracterización y comportamiento anticorrosivo*, in *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2008, Universidad Complutense: Madrid. p. 78.
200. Orcel, G., J. Phalippou, and L.L. Hench, *Structural-changes of silica xerogels during low-temperature dehydration*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **88**(1): p. 114-130.
201. Atalay, S., H.I. Adiguzel, and F. Atalay, *Infrared absorption study of Fe₂O₃-CaO-SiO₂ glass ceramics*. Materials Science and Engineering A, 2001. **304-306**: p. 796-799.
202. Kirk, C.T., *Quantitative-analysis of the effect of disorder-induced mode-coupling on infrared-absorption in silica*. Physical Review B, 1988. **38**(2): p. 1255-1273.
203. Contarini, S., et al., *XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders*. Applied Surface Science, 1991. **51**(3-4): p. 177-183.
204. Fujita, K., et al., *Structure and mechanical properties of methyltrimethoxysilane-treated taeniolite films*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(17): p. 4609-4615.
205. Kaneko, Y. and Y. Suginoara, *Observation of Si 2p binding energy by ESCA and determination of O^o, O⁻, O²⁻, ions in silicate*. Nippon Kinzoku Gakkai Shi, 1978. **42**: p. 285-289.
206. Wagner, C.D., et al., *Improving the accuracy of determination of line energies by ESCA: Chemical state plots for silicon-aluminum compounds*. Applications of Surface Science, 1981. **9**(1-4): p. 203-213.
207. Wren, A.G., R.W. Phillips, and L.U. Tolentino, *Surface-reactions of chlorine molecules and atoms with water and sulfuric-acid at low-temperatures*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **70**(3): p. 544-557.
208. dos Santos, C.P.F., et al., *Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução*. Cerâmica, 2002. **48**(308): p. 178-182.
209. Morales-Carrera, A.M., J. César-Mendes, and A.F.D. Varajão, *La bentonita del grupo ancón y nuevas perspectivas de su aplicación industrial*. Revista Tecnológica, 2003. **16**(1): p. 10-18.
210. Volzone, C. and L.B. Garrido, *Retention of chromium by modified Al-Bentonite*. Cerâmica, 2002. **48**(307): p. 153-156.
211. Niriella, D. and R.P. Carnahan, *Comparison study of zeta potential values of bentonite in salt solutions*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2006. **27**(1): p. 123-131.
212. Tandon, R.K., et al., *Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the analysis of stainless-steel welding aerosols*. Applications of Surface Science, 1985. **20**(4): p. 527-537.
213. Mayne, J.E.O., Research, 1952. **6**: p. 278.
214. Haagen, H. and W. Funke, *Prediction of corrosion protective properties of paint films by permeability data*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association, 1975. **58**(10): p. 359-364.
215. Krieg, E., *Diffusion und einwirkung von schwefeldioxide auf organische beschichtungen*. II Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, 1986.
216. ISO 2409:1991: *Paints and varnishes -- Cross-cut test*. 1991: Geneve.

217. Bonora, P.L., F. Deflorian, and L. Fedrizzi, *Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion*. Electrochimica Acta, 1996. **41**(7-8): p. 1073-1082.
218. Barranco, V. and S. Feliu, *EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 2: coatings covered with an inhibitor-containing lacquer*. Corrosion Science, 2004. **46**(9): p. 2221-2240.
219. Mansfeld, F.K., M. *Evaluation of Protective Coatings with Impedance Measurements*. in *9th International Congress on Metallic Corrosion*. 1984. Toronto.
220. Mansfeld, F., et al., *Surface modification of Al alloys and Al-based metal matrix composites by chemical passivation*. Electrochimica Acta, 1989. **34**(8): p. 1123-1132.
221. Mansfeld, F., et al., *Corrosion protection of al-alloys and al-based metal matrix composites by chemical passivation*. Corrosion, 1989. **45**(8): p. 615-630.
222. Lin, S., H. Shih, and F. Mansfeld, *Corrosion protection of aluminum-alloys and metal matrix composites by polymer-coatings*. Corrosion Science, 1992. **33**(9): p. 1331-1349.
223. Mansfeld, F., M.W. Kendig, and S. Tsai, *Evaluation of corrosion behavior of coated metals with ac impedance measurements*. Corrosion, 1982. **38**(9): p. 478-485.
224. Feliu, S., et al., *Electrochemical determination of rusted steel surface stability*. Journal of Applied Electrochemistry, 1993. **23**(2): p. 157-161.
225. Hirayama, R. and S. Haruyama, *Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores*. Corrosion, 1991. **47**(12): p. 952-958.
226. Feliu, S., et al., *An electrochemical impedance study of the behavior of some pretreatments applied to rusted steel surfaces*. Corrosion Science, 1993. **35**(5-8): p. 1351-1358.
227. Piens, M. and R. Verbist. *Electrochemical Values: Their Significance When Applied to a Coated Substrate*. in *Corrosion Control by Organic Coatings*. 1981. Houston, TX: NACE.
228. Hunter, C.N., J.H. Osborne, and S.R. Taylor, *Electrochemical screening test for corrosion protective aerospace coatings for AA2024-T3*. Corrosion, 2000. **56**(10): p. 1059-1070.
229. Tomashov, N.D., V.V. Leonov, and Y.N. Mikhailov, *Mechanism of electrochemical corrosion of metals under insulating coatings .1. Kinetics of deterioration of insulating coatings on metals in electrolytes*. Corrosion, 1964. **20**(4): p. T125.
230. Mayne, J.E.O. and D.J. Mills, *The effect of the substrate on the electrical resistance of polymer films*. Journal of the Oil & Colour Chemists Association, 1975. **58**: p. 155-159.
231. Mansfeld, F., M.W. Kendig, and S. Tsai, *Recording and analysis of ac impedance data for corrosion studies .2. Experimental approach and results*. Corrosion, 1982. **38**(11): p. 570-580.
232. Armstrong, R.D. and D. Wright, *Polymer protective coatings - the distinction between coating porosity and the wetted metal area*. Electrochimica Acta, 1993. **38**(14): p. 1799-1801.
233. Armstrong, R.D. and J.D. Wright, *Impedance studies of poly ethylmethacrylate coatings formed upon tin-free steel*. Corrosion Science, 1992. **33**(10): p. 1529-1539.

234. Armstrong, R.D., J.D. Wright, and T.M. Handyside, *Impedance studies into the corrosion protective performance of a commercial epoxy acrylic coating formed upon tin plated steel*. Journal of Applied Electrochemistry, 1992. **22**(9): p. 795-800.
235. Walter, G.W., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. Corrosion Science, 1986. **26**(9): p. 681-703.
236. Buchheit, R.G., et al., *A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys*. Corrosion, 1998. **54**(1): p. 61-72.
237. Murray, J.N. and H.P. Hack, *Testing organic architectural coatings in ASTM synthetic seawater immersion conditions using EIS*. Corrosion, 1992. **48**(8): p. 671-685.
238. Grandle, J.A. and S.R. Taylor, *Electrochemical impedance spectroscopy of coated aluminum beverage containers .I. Determination of an optimal parameter for large-sample evaluation*. Corrosion, 1994. **50**(10): p. 792-803.
239. Treacy, G.M., G.D. Wilcox, and M.O.W. Richardson, *Monitoring the corrosion behaviour of chromate-passivated aluminium alloy 2014 A-T6 by electrochemical impedance spectroscopy during salt fog exposure*. Surface and Coatings Technology, 1999. **114**(2-3): p. 260-268.
240. Kendig, M.W. and H. Leidheiser, *Electrical-properties of protective polymer-coatings as related to corrosion of substrate*. Journal of The Electrochemical Society, 1976. **123**(7): p. 982-989.
241. ASTM-D-714, *Evaluating Degree of Blistering of Paints*, ed. ASTM. 1987, Philadelphia.
242. Keane, J.D., J.A. Bruno, and R.E.F. Weaver, *Performance of alternate coatings in the environment, Steel Structure Painting Council (SSPC)*. 1979, Pittsburgh.
243. Colton, R.J., A.M. Guzman, and J.W. Rabalais, *Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by X-ray electron-spectroscopy*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(1): p. 409-416.
244. Kasperkiewicz, J., J.A. Kovacich, and D. Lichtman, *XPS studies of vanadium and vanadium-oxides*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1983. **32**(2): p. 123-132.
245. Larsson, R., Folkesso.B, and G. Schon, *X-ray photoelectron spectroscopy and homogenous catalysis.I.Investigations on some vanadium compounds*. Chemica Scripta, 1973. **3**(2): p. 88-90.
246. Granizo, N., *Capacidad anticorrosiva de pinturas formuladas con pigmentos de intercambio iónico aplicadas sobre acero al carbono*, in *Departamento de Química Física*. 2010, Universidad de Alcalá: Madrid. p. 302.
247. Zhang, X.G., *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, ed. P. Press. 1996, New York.
248. Hill, J., et al., *The effect of sodium chloride on the dissolution of calcium silicate hydrate gels*. Waste Management, 2006. **26**(7): p. 758-768.
249. Chen, D., et al., *Corrosion of aluminium in the aqueous chemical environment of a loss-of-coolant accident at a nuclear power plant*. Corrosion Science, 2008. **50**(4): p. 1046-1057.